Tome 54 N° 5 Mai 1957

Revue mensuelle

JOURNAL
DE
CHIMIE PHYSIQUE
ET DE
PHYSICO-CHIMIE BIOLOGIQUE

FONDÉ PAR Philippe A. GUYE

Directeur : René AUDUBERT

Rédacteur en chef : Georges KERSAINT

Secrétaire pour la Belgique :
J. TIMMERMANS
35, avenue Émile Van Becelaere
BOISTFORT-LES-BRUXELLES

Secrétaire pour la France :
G. EMSCHWILLER
10, rue Vauquelin
PARIS (V^e)

Secrétaire pour la Suisse :
E. BRINER
École de Chimie
GENÈVE

SOMMAIRE

PUBLICATION DE LA

SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

Direction, Administration

École Nationale Supérieure de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris

Revue publiée avec le concours du Centre National de la Recherche Scientifique

JOURNAL DE CHIMIE PHYSIQUE

Publications mensuelles (10 livraisons par an).

Directeur: René Audubert
Rédacteur en chef : Georges Kersaint

PRIX DE L'ABONNEMENT 1957

(Frais d'envoi compris).

France	4.000 francs
Étranger	5.000 francs

Pour les membres de la Société de Chimie Physique

(Cotisation et frais d'envoi compris).

France	3.000 francs
Étranger	4.000 francs

Librairies:

Les abonnements pris par les librairies ne sont acceptés qu'aux prix de Frs : 4.000 pour la France et Frs : 5.000 pour l'Étranger.

Rédaction:

M. G. KERSAINT, Laboratoire de Chimie du Museum National d'Histoire Naturelle, 63, rue de Buffon, Paris, 5e, Tel. : GOBelins 32-64.

Réglements:

A l'ordre du Trésorier de la Société de Chimie Physique, Ecole Nationale Supérieure de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e. Comptes chèques postaux, Paris, N° 61-31.

Agent exclusif pour les U. S. A. et le Canada:

STECHERT-HAFNER Inc., 31 East 10th Street, New-York 3. N. Y.

SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

(Fondée en 1908)

Admission. — Pour être membre de la Société, il suffit d'être présenté par deux membres. L'élection a lieu dans la séance qui suit celle de la présentation.

Les cotisations doivent être adressées au Trésorier de la Société de Chimie physique.

École Nationale Supérieure de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.

Compte chèques postaux 61-31

COMPOSITION DU BUREAU ET DU CONSEIL

DE LA

SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

POUR L'ANNEE 1956-1957

Président	MM. R. Lucas
Vice-Président	G. Champetier
Secrétaire Général.....	G. Emschwiller
Trésorier............	M. Chatelet
Secrétaire-Adjoint	A. Saint Maxen

MEMBRES DU CONSEIL

MM. E. Calvet, P. Grabar, B. Imelik, A. Landucci, J.J. Trillat

MM. J. Bénard, J. Guéron, P. Piganiol, J. Salvinien, P. Souchay

Mlle Y. Cauchois

MM. J. Givaudon, J. Guastalla, R. Latarjet, G. Valensi

ANCIENS PRÉSIDENTS

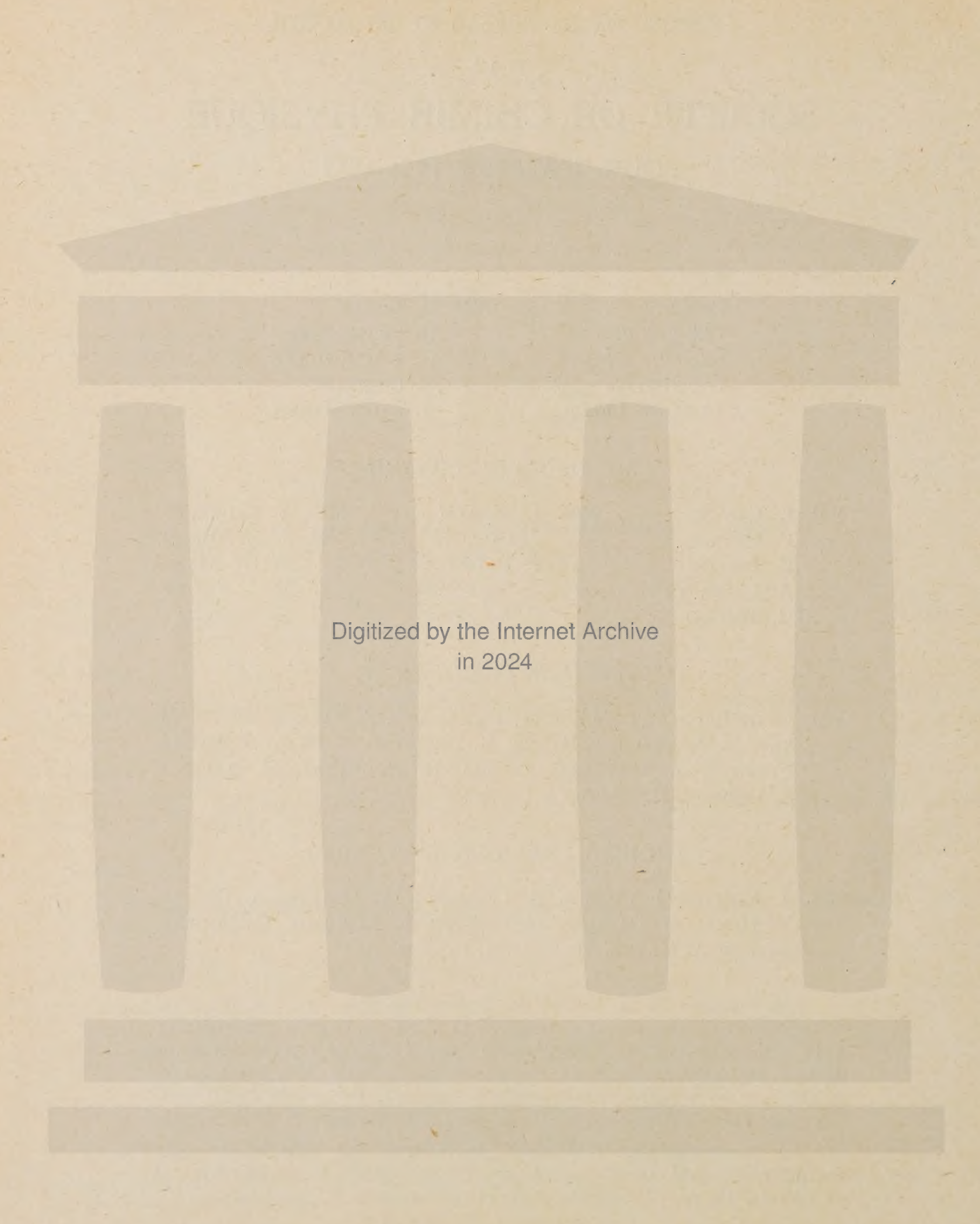
MM. M. de Broglie, C. Mauguin, J. Duclaux, E. Darmois, R. Dubrisay, R. Wurmser, E. Bauer, M. Delépine, F. Joliot, E. Fauré-Fremiet, J. Tréfouel, P. Job, R. Audubert, M. Abribat, A. Dognon, P. Laffitte.

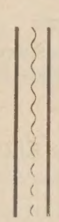
ANCIENS PRÉSIDENTS DÉCÉDÉS

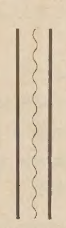
MM. J. Perrin, G. Urbain, P. Langevin, A. Haller, A. Cotton, V. Henri, G. Darzens, H. Mouton, L. Lapicque, C. Moureu, A. Job, A. Mayer, H. Copaux, P. Jolibois.

Les réunions de la Société de Chimie Physique ont lieu les 2e et 4e mercredis de chaque mois, pendant la durée de l'année universitaire, à 17 heures, dans l'Amphithéâtre du Laboratoire de Chimie Physique de la Faculté des Sciences, 11, rue Pierre-Curie, Paris (Ve). Les communications y sont toujours suivies de discussions. Il est fait appel pour des conférences à des Savants et Professeurs de province et de l'étranger.

La correspondance intéressant la Société doit être adressée au Secrétaire Général, G. Emschwiller, École Supérieure de Physique et de Chimie, 10, rue Vauquelin, Paris (Ve).







Helvetica Chimica Acta

SOCIETE SUISSE DE CHIMIE

La Société suisse de Chimie édite, depuis 1918, un journal de chimie pure, paraissant sous le titre de « Helvetica Chimica Acta ».

Les « Helvetica Chimica Acta » paraissent en 8 fascicules par année, avec un total d'environ 2.300 pages L'année commence le 1er février. L'abonnement est de Fr. suisse 80. — pour le tome en cours port en sus (Suisse Fr. 2.50, étranger Fr. 7.50).

Veuillez adresser vos commandes à MM.

VERLAG HELVETICA ACTA, Basel 7, (Suisse)

Le VIIe « SYMPOSIUM »

international sur la Combustion

Le VIIe « Symposium » international sur la Combustion se tiendra en Grande-Bretagne. La séance inaugurale aura lieu à Londres (à la Royal Institution) le 28 août 1958, et les séances de travail à Oxford du 29 août au 3 septembre 1958.

Le thème de ce « Symposium » sera: la Physique et la Chimie des Flammes (initiation et cinétique des réactions rapides dans les flammes, spectroscopie des flammes, gradients de température et de réaction dans les flammes, ondes de choc et phénomènes de détonation, application des connaissances actuelles de la combustion aux problèmes industriels).

Pour tous renseignements
(inscriptions, envoi des résumés et des mémoires)
s'adresser au Professeur P. LAFFITTE,
1, rue Victor-Cousin, PARIS, Ve.

REFERENDUM

L'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée est appelée à prendre une décision lors de la réunion de la XIX[e] Conférence de l'Union, en juillet prochain, quant au choix de l'échelle à adopter pour la détermination des Poids Atomiques.

Une grande divergence d'opinions s'étant manifestée, les membres de la Commission des Poids Atomiques ont décidé qu'une consultation serait entreprise dans tous les pays membres de l'Union.

C'est en tant que membre de cette Commission que je suis chargée de cette enquête en France.

L'emploi d'échelles différentes pour la physique et pour la chimie me semble personnellement anormal, alors que ces deux sciences s'interpénètrent, et que la spectrographie de masse a permis de montrer l'imprécision de l'échelle chimique.

Malgré les perturbations certaines, mais temporaires, que l'adoption d'une échelle commune pourrait amener, cette solution m'apparaît comme souhaitable.

Aucune solution n'est parfaite, mais il me semble que le choix de $O = 16{,}000$ présente certains avantages.

Ce n'est pas une opinion personnelle qui doit être transmise au Comité ; aussi, Physiciens et Chimistes sont-ils instamment priés d'envoyer leur avis à :

Mademoiselle M. PEREY,

Professeur de Chimie Nucléaire,

4, rue Goethe - STRASBOURG (Bas-Rhin)

en portant sur l'enveloppe la mention : P. A.

Le Professeur Wichers, Président de la Commission des Poids Atomiques IUPAC, a donné son avis dans le *Journal of the American Chemical Society*, volume 78, July 24, 1956, number 14, p. 3235-3240.

N° 35. — CALORIMÈTRE EN OR POUR ÉTUDE THERMOCHIMIQUE DES SOLUTIONS AVEC UNE SENSIBILITÉ THERMOMÉTRIQUE DE 0,00005° DÉTERMINATION DE LA CHALEUR SPÉCIFIQUE DES SOLUTIONS D'IODURE DE CESIUM A 0,03 % PRÈS

par A. F. KAPOUSTINSKY, I. I. LIPILINA et O. J. SAMOÏLOV.

[*Académie des Sciences de l'U.R.S.S. - Institut N. S. Kournakov de chimie générale et minérale Moscou.*]

(*Manuscrit reçu le* 18.8.56.)

SOMMAIRE

1° On a construit un calorimètre à enveloppe isotherme pour déterminer les chaleurs de dissolution et les chaleurs spécifiques des solutions. Les pièces entrant en contact avec les solutions sont en or ou en platine. La température était mesurée par un procédé électrique, à l'aide d'un thermomètre à résistance de platine (sensibilité 5.10^{-5} °C).

2° On a déterminé, avec une précision de 0,03 %, les chaleurs spécifiques des solutions aqueuses d'iodure de césium à 25°, pour des concentrations molaires comprises entre 1,06 et 0,22. On a trouvé $\Phi_0 = 31{,}02$ cal/degré mol, pour une solution de dilution infinie, ce qui confirme le résultat obtenu précédemment par Kapoustinsky, Iakouchevsky et Drakine (— 31,6).

Les recherches thermochimiques prennent de l'importance dans l'évolution actuelle de la chimie physique. Ainsi, par exemple, il est devenu possible, grâce à de telles recherches, d'obtenir de nouveaux renseignements concernant la structure des solutions électrolytiques aqueuses étendues, recherches qui ne se limitent pas à la détermination de leurs caractéristiques thermodynamiques; ces renseignements ont pu être obtenus en se basant sur la chaleur de dissolution de sels dans l'eau et dans des solutions aqueuses acides (1).

Déjà B. F. Louguinine et A. N. Chtchoukarev (2) ont signalé les avantages du calorimètre métallique par rapport au calorimètre en verre. Etant donné que les milieux en question sont corrosifs, il est évidemment nécessaire d'utiliser des métaux nobles, tels que l'or et, parfois, le platine. Pour la mesure des températures, les auteurs de la présente étude ont utilisé un thermomètre à résistance en platine, car ce type de thermomètre est actuellement le plus précis et le plus sensible (3). Ainsi, toutes les mesures, sauf celles du temps, se ramènent à des mesures électriques. Le but proposé était la construction d'une installation commode permettant d'effectuer les nombreuses mesures d'effets thermiques sur différentes solutions de concentrations diverses, installation dont la sensibilité thermométrique serait de l'ordre de quelques cent millièmes de degré et dont la précision résultante serait de quelques centièmes de pour cent; une telle installation assurerait, avec une sécurité convenable, l'obtention des résultats nécessaires aux progrès de la théorie des électrolytes aqueux.

Calorimètre.

L'installation construite dans le but désigné plus haut est représentée schématiquement par la figure 1. Une enceinte calométrique (1) (capacité 400 mm³ env. dimensions : 80 × 110 mm, épaisseur des parois 0,4 mm, épaisseur du fond 1,0 mm, moulée, sans soufflures, poids 291 g) est montée sur un support cruciforme en textolite, dans un vase calorimétrique extérieur (2) en acier inoxydable. L'intervalle entre les parois de ces deux récipients est de 10 mm environ. Le couvercle étanche (3) en acier inoxydable, qui ferme hermétiquement le récipient extérieur, est vissé par huit boulons. La fermeture étanche du couvercle est assurée par un couteau annulaire obtus et un joint en caoutchouc. Cinq tubes (4) en acier inoxydable sont vissés dans le couvercle. Les extrémités extérieures de ces tubes sont fixées sur un disque en laiton (5), à l'aide de deux anneaux vissés sur chaque tube. Le disque en question ferme le récipient extérieur. Lorsque le calorimètre est destiné à fonctionner, le récipient extérieur contenant le récipient en or est suspendu dans l'eau par ses cinq tubes.

Ces tubes servent à l'introduction d'un réchauffeur, d'un thermomètre, d'une tubulure de réfrigérant, d'un agitateur et d'un dispositif pour introduire l'échantillon à dissoudre. Les tubes traversés connexions du réchauffeur traversent cette tubulure montée dans un des tubes en acier inoxydable dont les extrémités sont étanches.

Le tube utilisé pour le refroidissement du calo-

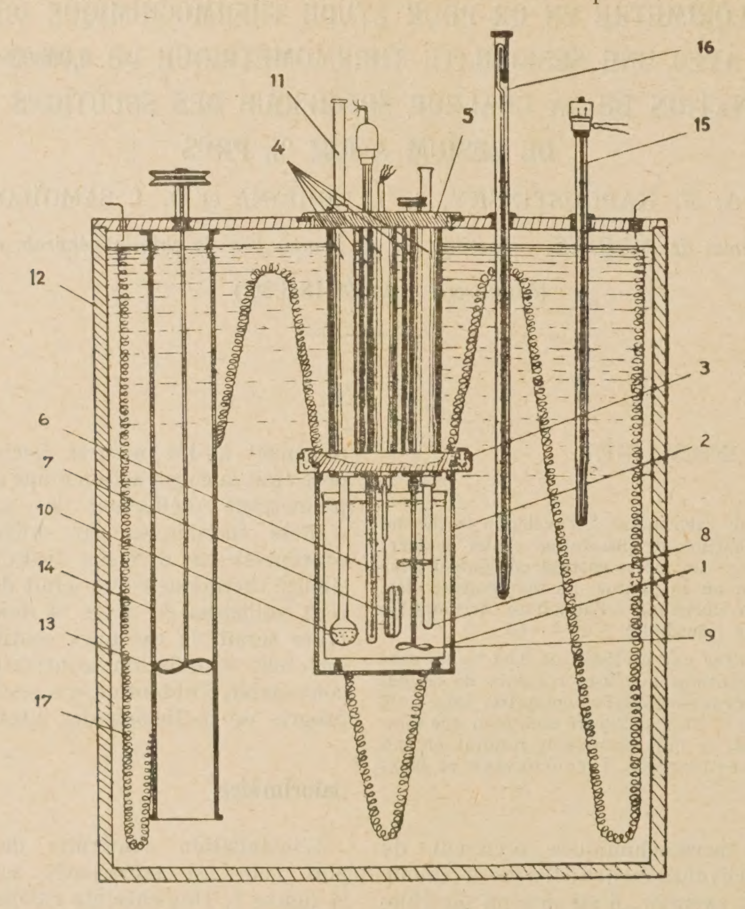


Fig. 1. — Schéma du calorimètre destiné à la détermination de la chaleur spécifique des solutions et de la chaleur de dissolution.

(1) récipient en verre, (2) récipient en acier, (3) couvercle du récipient en acier, (4) tubes du calorimètre, (5) disque en laiton, (6) thermomètre à résistance (7) réchauffeur, (8) tubulure de refroidissement, (9) agitateur du calorimètre, (10) tubulure pour addition de la substance, (11) tige en acier, (12) récipient en laiton, (13) agitateur de l'enveloppe, (14) traversé par l'agitateur, (15) thermomètre à contact avec relais électromagnétique, (16) thermomètre de Beckman (17) réchauffeur de l'enveloppe.

par la tige de l'agitateur et le dispositif d'introduction de la substance comportent des joints à huile. Le thermomètre (6) est à résistance de platine; le fil de platine est enroulé sur un support hélicoïdal en quartz et protégé par un tube de quartz; la résistance du thermomètre est de 14,25 ohms environ. Le réchauffeur (7) est formé d'un fil de manganine isolé, bifilaire, passant par un capillaire en or, fermé à l'une de ses extrémités, aplati autour du fil et enroulé en spirale; l'extrémité opposée du capillaire en or est soudée au raccord (tube de platine) soudé à son tour au tube en verre. Les rimètre communique avec un tube à essais en or (8) plongeant dans la solution étudiée. Lorsqu'on désire refroidir le calorimètre, on introduit dans le tube en or, par l'extrémité supérieure, un autre tube métallique rempli de glace.

L'agitateur (9) est en platine; il est pourvu de trois hélices à trois pales; il est vissé dans une partie intermédiaire en plexiglas qui le relie à une tige tournant dans le joint à huile de l'un des tubes.

Le dispositif servant à l'introduction de l'échantillon dans le solvant est formé d'un tube à essais (10) comportant à son extrémité inférieure un petit

récipient sphérique en verre, à paroi mince, dans lequel se trouve la substance et d'une tige (11) qui traverse le joint à huile du tube en acier inoxydable. La tige peut être soulevée et fixée dans la position voulue. Le tube à essais rempli de l'échantillon est soigneusement fermé et fixé à sa tige à l'aide d'un bouchon en caoutchouc. Pour réaliser un joint étanche entre ce tube à essais et la tige, ce bouchon est recouvert de picéine. Lorsqu'on doit introduire la substance, on abaisse la tige et on casse le petit récipient sphérique contre le fond du calorimètre. Pendant cette opération la tige elle-même se trouve toujours dans le tube en acier inoxydable et ne pénètre pas dans la solution. Lorsqu'il s'agit de déterminer exclusivement la chaleur spécifique, la tige est retirée et le tube correspondant est fermé à ses deux extrémités avec des bouchons en textolite. La capacité thermique du calorimètre vide est de 19,4 cal/degré. L'enveloppe (12) du calorimètre est en laiton, de forme cylindrique (40 × 40 cm). Un orifice est prévu au milieu du couvercle de l'enveloppe; cet orifice se ferme à l'aide d'un couvercle en laiton (5) comportant les tubes qui aboutissent dans le récipient calorimétrique. L'enveloppe contient de l'eau. L'agitateur (13) placé dans l'un des tubes (14) assure une bonne agitation. La température est réglée à l'aide d'un thermomètre à contacts (15) et d'un relais électronique, à ± 0,003° près (une température de 25° a été utilisée, à + 0,003° près, dans toutes les expériences). La température de l'enveloppe est contrôlée à l'aide d'un thermomètre de Beckman (16). L'isolant du réchauffeur (17) fixe celui-ci sur la face intérieure de l'enveloppe en laiton.

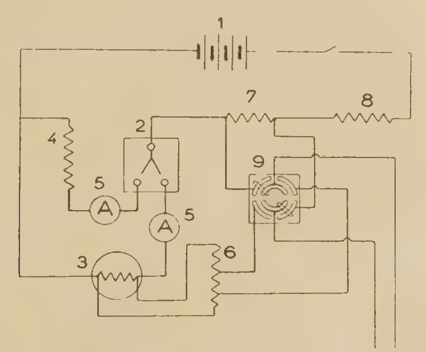


Fig. 2. — Schéma du circuit destiné à la mesure de l'intensité du courant.

Le courant alternatif d'alimentation est fourni par un stabilisateur de tension à lampes.

Lorsqu'on désire déterminer une chaleur spécifique, on fait passer par le réchauffeur du récipient calorimétrique un courant fourni par une batterie d'accumulateurs. On détermine la durée de passage du courant, son intensité et l'augmentation de température qu'il provoque. Lorsqu'il s'agit de déterminer des chaleurs de dissolution, on mesure la variation de température dûe à la dissolution de la substance introduite. On détermine ensuite la capacité thermique du système calorifique.

Pour déterminer l'intensité du courant, on utilise le schéma de la figure 2. On applique la tension d'une batterie d'accumulateurs (1) (8 V, 900 AH) aux bornes du système (2) qui permet de déclencher en même temps le courant et un chronomètre. Ce dernier détermine à 0,2 s près la durée de passage du courant par le réchauffeur (3) du récipient calorimétrique. Le système (2) est construit selon le schéma cité par M. M. Popov [4]. Ce système permet d'inverser le courant par simple pression sur un levier et de le diriger soit dans le réchauffeur, soit dans la résistance de ballast (4), tout en déclenchant simultanément l'arrêt ou la mise en route du chronomètre. La résistance de ballast est formée de deux boîtes de résistances montées en parallèle; elle est choisie de telle sorte que l'intensité y soit la même que lorsque le courant passe dans le système calorimétrique. Deux ampèremètres (5) sont branchés dans le circuit. Un diviseur de tension (6) est monté en parallèle avec le réchauffeur, ce qui permet de mesurer la chute de tension aux bornes. En outre, le circuit comprend une résistance (7) de 2 ohms et une résistance supplémentaire (8). La résistance en manganine de 2 ohms est étalonnée à l'aide d'une résistance étalon de 1 ohm. La tension venant du potentiomètre (6) et de la résistance (7) est appliquée, par l'intermédiaire d'un commutateur (9) de Sokolov [5] dépourvu de force thermoélectrique propre, à un potentiomètre de résistance élevée. On utilise un galvanomètre à miroir, de sensibilité égale à 1,44 × 10^{-9} A/mm/m et de résistance interne égale à 321 ohms. L'intensité du courant dans le réchauffeur est voisine de 0,42 A. Elle est mesurée à ± 0,02 % près.

Pour mesurer la température, on utilise le schéma de la figure 3. Le courant venant de la batterie d'accumulateurs (1) passe par le thermomètre (2), la résistance étalon (3) montée en série et une résistance variable (4) formée de deux boîtes de résistances montées en parallèle. L'une de ces séries de résistances à cinq décades de 10 000 ohms permet de régler rapidement et avec précision la valeur globale de la résistance (4). La tension venant du thermomètre et de la résistance étalon est appliquée aux bornes du commutateur (5) identique à celui utilisé dans le circuit de mesure de l'intensité de courant. La tension venant du commutateur est appliquée aux bornes d'un potentiomètre de faible résistance à cinq manivelles, à courant continu, étalonné par le Bureau des Poids et Mesures. Cinq chiffres significatifs correspondent aux indications

du potentiomètre, le sixième est donné par le galvanomètre.

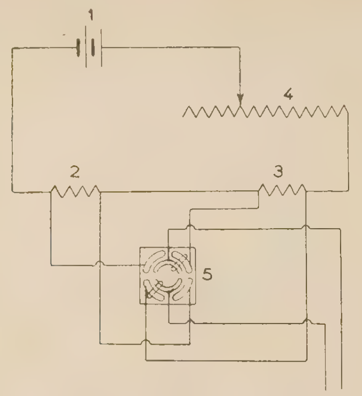


Fig. 3. — Schéma du circuit destiné à la mesure de la température.

On maintient constante l'intensité du courant dans le thermomètre pour faciliter le calcul de ses indications; dans ce but, on a monté une résistance variable (4) dans le circuit. Avant chaque mesure de la chute de tension aux bornes du thermomètre, le potentiomètre est branché à l'aide du commutateur sur la résistance étalon; on s'arrange pour obtenir une certaine déviation, toujours la même, et l'on effectue une compensation à l'aide de la résistance (4). On note ensuite l'indication du thermomètre (au cours des essais, on mesurait la température toutes les 30 s). Grâce à ce mode de mesure, la température est proportionnelle à l'indication du potentiomètre, ce qui facilite sensiblement les calculs.

Pour la mesure des températures, on doit utiliser un galvanomètre à miroir, de faible résistance, de faible période propre et de sensibilité suffisante. Lorsqu'on utilise un galvanomètre à miroir de sensibilité égale à $1{,}1 \times 10^{-7}$ mm/m, de résistance critique égale à 31 ohms, avec une période de 7,2 s, le schéma décrit permet d'atetindre une sensibilité thermométrique de 5×10^{-5} degrés.

Le thermomètre à résistance est étalonné à des températures correspondant à la fusion de la glace, au point de transformation du sulfate de soude décahydrate (32, 384°) et à l'ébullition de l'eau ([6]). Il correspond à toutes les exigences relatives aux thermomètres à résistance de platine. Sa résistance ne varie pas dans le temps.

Détermination de la chaleur spécifique de solutions aqueuses d'iodure de césium de concentrations diverses à 25°.

Le calorimètre décrit a été utilisé pour étudier les solutions d'iodure de césium; cette étude présente un intérêt, car elle fait partie d'un ensemble tendant à déterminer les chaleurs spécifiques des ions individuels dans des solutions aqueuses ([7]). Les mesures antérieures ([7]) étaient effectuées dans une installation étalonnée uniquement d'après les résultats de Rossini, contrairement à ce qui est fait ici; de plus le sel n'a pas été synthétisé par les auteurs et il n'a pas été analysé chimiquement ([8]), de nouvelles mesures étaient donc désirables.

L'iodure de césium est préparé par évaporation multiple d'une solution de chlorure de césium chimiquement pur et d'acide iodhydrique. Pour obtenir la solution désirée de H I, l'acide partiellement décomposé est reformé, grâce à un courant de H_2S; on élimine ensuite le soufre par filtration et l'on distille deux fois l'acide dans une installation dont toutes les parties sont raccordées par des rodages. La teneur en Cs est déterminée par pesée sous forme de Cs_2SO_4 (CsI est évaporé avec H_2SO_4 pur dans un rapport de 1 : 1; le résidu est calciné à 910° pendant 50 mn, jusqu'à poids constant). La précision de l'analyse est de $\pm$ 0,2 %. La teneur en CsI du produit préparé est de 99,7 % (valeur moyenne de quatre essais). Les solutions aqueuses de CsI sont préparées par pesée. Le teneur en césium de toutes les solutions étudiées est déterminée également par pesée. La conductibilité de l'eau utilisée pour les essais et les préparations était de 1 à 2×10^{-6} Ωcm^{-1}.

Pour déterminer les températures au stade suivant de notre étude, nous avions à notre disposition un galvanomètre à courte période propre, de résistance interne égale à 25 ohms et de sensibilité égale à $2{,}4 \times 10^{-6}$ V/mm/m^{-1}. Pour augmenter la sensibilité, l'échelle éclairée à l'aide d'une lampe de 150 W était placée à une distance de 7 m du galvanomètre. La déviation de ce dernier était observée à l'aide d'une lunette PS — 35 disposée à 0,5 m environ du miroir. Le galvanomètre était disposé sur un support du type Muller ([9]), pour éviter les vibrations. Un courant de 15 mA passait par le thermomètre. Deux piles normales étaient branchés en série dans le circuit du potentiomètre. Dans ces conditions, le galvanomètre permettait de déterminer la température à 3.10^{-4} degrès près.

L'élévation de température qui se produisait lors de la détermination de la chaleur spécifique variait de 0,71° à 0,79°; la durée d'un essai principal était de 8 mn environ. La correction du rayonnement était calculée par la formule Regnault-Pfandler-Oussov; elle ne dépassait pas 1 % de l'élévation de température. La chaleur spécifique C_p était mesurée à $\pm$ 0,03 % près. On a calculé les chaleurs spécifiques apparentes φ_{C_p} de CsI dans des solutions. On a admis que la chaleur spécifique de l'eau à 25° était de 0,9989 ([10]). Les résultats obtenus sont réunis dans un tableau et

donnés par une courbe en fonction de $\sqrt{m}$ (fig. 4),

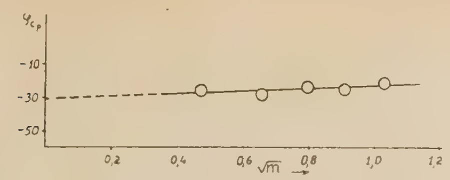


Fig. 4. — Chaleur spécifique moléculaire apparente de solutions aqueuses à 25°.

m étant la concentration molaire des solutions. On effectuait trois essais pour chaque concentration et l'on prenait une moyenne de C_p.

TABLEAU I

Chaleurs spécifiques et chaleurs spécifiques molaires de solutions aqueuses de CsI à 25°.

m	V*m*	C_p cal/degré g	φ_{c_p} cal/degré mol
—	—	—	—
1,0614	1,030	0,7655	— 21,05
0,8235	0,907	0,8058	— 25,06
0,6306	0,794	0,8456	— 23,48
0,4275	0,654	0,8883	— 28,00
0,2212	0,470	0,9393	— 25,27

φ_{c_p} peut être exprimé en fonction de $\sqrt{m}$ par une droite (fig. 4)

$$\varphi_{c_p} = -32,02 + 8,26\sqrt{m}$$

dont les coefficients ont été déterminée par la méthode des moindres carrés. Cette équation permet de déterminer la chaleur spécifique molaire partielle de CsI dans une solution diluée à l'infini ($m = 0$) : $\Phi_0 = -31,02$ cal/degré mol, ce qui confirme pratiquement le résultat obtenu précédemment par Kapoustinsky, Iakouchevsky et Drakine

$$(\Phi_0 = -31,6)\ [8].$$

BIBLIOGRAPHIE

(1) A. F. Kapoustinsky et O. I. Samoïlov. — *Journ. chim. Phys. U.R.S.S.*, 1952, **26**, 918.
(2) V. F. Louguinine et A. N. Chtchoukarev. — *Manuel de calorimétrie*, Moscou, 1905.
(3) Recueil *Méthodes de mesures de température*, chap. 1 et 2, Moscou, I.I.L., 1954.
(4) M. M. Popov. — *Thermométrie et calorimétrie*, édit. Université Moscou, 1954, § 160.
(5) I. I. Tchernaïev, V. A. Sokolov et V. A. Palkine. *Izvestia sektora platiny U.R.S.S.*, 1954, **28**, 142.
(6) Voir réf. (4), § 41, 43 et 47.
(7) A. F. Kapoustinsky, C. I. Drakine et B. M. Iakouchevsky. — *Journ. phys. U.R.S.S.*, 1953, **27**, 433.
(8) A. F. Kapoustinsky, B. M. Iakouchevsky et C. I. Drakine. — *Journ. chim. Phys. U.R.S.S.*, 1953, 27, 793.
(9) D. Strong. — *La technique de l'expérimentation physique*, 1948, p. 320.
(10) F. D. Rossini, D. D. Wagman, W. H. Evans, S. Levine et J. Jaffe. — *Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties*, Wahington, 1952.

N° 36. — VISCOSITÉ INTRINSÈQUE EN FONCTION DU GRADIENT DE VITESSE

I. — Polystyrène en solution dans le benzène et dans la méthyl-éthyl-cétone,

par Milan ČOPIČ

[*Institut J. Stefan, Ljubljana (Yougoslavie).*]

(*Manuscrit reçu le* 17.12.56.)

SOMMAIRE

On a mesuré la viscosité intrinsèque du polystyrène dans le benzène et la méthyl-éthyl-cétone, à des pressions diverses, dans le double viscosimètre capillaire et dans le Couette, afin d'étudier son comportement en fonction du gradient. On a tenu compte des corrections dues à l'énergie cinétique et à la distribution du gradient dans le capillaire comme si le liquide était non-newtonien.

Aux erreurs d'expérience près, la viscosité intrinsèque réduite $[\eta]_q/[\eta]_0$ est en pratique, pour toutes les masses moléculaires du polystyrène dans le benzène, fonction d'un seul paramètre $\beta = M(M/RT)[\eta]_0 \eta_s$. Dans un solvant de qualité médiocre on remarque un abaissement de la viscosité intrinsèque, et simultanément, une décroissance plus lente de la viscosité en fonction du gradient.

Introduction.

On sait depuis quelques dizaines d'années que même les solutions très diluées de macromolécules ne se comportent pas comme les liquides newtoniens; toutefois jusqu'à une époque récente, il n'y a pas eu de recherches systématiques dans ce domaine, bien que l'étude de telles solutions ait déjà été abordée du côté théorique. On comprend que les travaux expérimentaux et théoriques se soient limités à la viscosité intrinsèque à gradient zéro, car cette donnée est de la plus haute importance pour la détermination viscosimétrique des masses moléculaires; mais la connaissance des propriétés hydrodynamiques des macromolécules exige des recherches à des gradients plus élevés; on peut en effet obtenir ainsi des indications sur la forme de la macromolécule et, peut être, sur sa viscosité interne.

L'absence de données expérimentales relatives à divers gradients pourrait être mise sur le compte de la technique expérimentale plus exigeante; toutefois, au cours de ces dernières années, quelques publications démontrent l'efficacité des mesures effectuées avec divers viscosimètres capillaires, ainsi qu'avec le viscosimètre de Couette. La justification rhéologique de l'équivalence des deux méthodes de mesure a été faite il y a quelques années par Krieger, Maron et leurs collaborateurs [1]; elle est, de plus, confirmée par l'expérience.

Pour les masses moléculaires petites et moyennes, le viscosimètre capillaire fournit outre le comportement de la viscosité en fonction du gradient, sa valeur limite à gradient nul; par contre pour les masses moléculaires extrêmement élevées, il faut absolument se servir du viscosimètre de Couette, car seul, il permet de réaliser des tensions de cisaillement suffisamment faibles. Par une construction spéciale du viscosimètre capillaire, on a réussi à obtenir une tension de cisaillement sur la paroi de 10^1 dyn^{-}cm^{-2}, valeur encore environ cent fois plus grande que celle que l'on obtient dans le viscosimètre de Couette. Malheureusement l'exactitude des mesures faites dans le Couette est considérablement inférieure à celle des mesures faites dans les viscosimètres capillaires.

Du fait que l'influence de la concentration des solutions macromoléculaires sur la viscosité intrinsèque n'a pas été jusqu'ici traitée à fond, il faut nous en tenir, pour comparer les données expérimentales aux résultats théoriques, à des solutions extrêmement diluées. Or, la « dilution extrême » d'une solution dépend de la masse moléculaire du soluté. En pratique, il faudra toujours extrapoler à concentration nulle; en effet, même pour l'étude des variations de la viscosité avec le gradient, la donnée que nous cherchons est la viscosité intrinsèque. La présente étude a pour but de traiter la question du comportement de la viscosité intrinsèque en fonction du gradient pour une série de fractions de polystyrène en solution dans le benzène, et également dans la méthyl-éthyl-cétone. Elle donne une description de l'appareil utilisé et indique les

corrections qu'il faut faire afin d'obtenir la viscosité intrinsèque effective.

Le viscosimètre capillaire double [1 a].

Dans les mesures de viscosité intrinsèque en fonction du gradient, l'incertitude sur la valeur effective de la pression est toujours la plus gênante. Pour éliminer cette source d'erreurs PETERLIN a proposé de construire un viscosimètre à double capillaire : la même pression agit sur deux capillaires identiques, l'un contenant le solvant et l'autre la solution. En mesurant le temps d'écoulement dans le capillaire qui contient le liquide newtonien on peut déterminer exactement la valeur de la pression.

Les dimensions du viscosimètre capillaire ont été choisies de sorte que le gradient maximum sur la paroi varie de quelques centaines à environ quarante mille s^{-1}, selon la viscosité de la solution et l'intervalle de pression employé. Cette étendue des gradients a été choisie afin de rendre possible, avec des masses moléculaires moyennes — de quelques centaines de mille — la détermination de la partie de la courbe $[\eta]_q$ en fonction de q, où la viscosité intrinsèque change précisément le plus avec le gradient. Pour les solutions de polymères à poids moléculaire bas, cet intervalle de gradient ne permet que la mesure de la viscosité intrinsèque à gradient zéro $[\eta]_0$; d'autre part, nous espérions pouvoir déterminer, avec des masses moléculaires de quelques millions, la valeur limite de la viscosité intrinsèque à gradient infini, ou du moins, en donner une valeur approximative; or, l'expérience nous a montré qu'il est impossible d'y parvenir.

Les divers gradients sont obtenus en modifiant la pression extérieure. La figure 1 montre le schéma d'ensemble de l'appareil. Le robinet de réduction à régulation précise, de marque « Drägerwerk » Lübeck, type D 9405, permet de faire varier la pression de 100 mm à 10 000 mm d'eau. La pression est lue sur un manomètre à mercure; comme elle n'est pas stabilisée, il faut employer deux viscosimètres de structure exactement identique et mesurer simultanément les temps d'écoulement de la solution et du solvant. On peut aussi éliminer en grande partie les erreurs dues aux variations de la pression, d'autant plus que l'on mesure toujours les écoulements dans les deux directions, en inversant la pression à l'aide du robinet R_0. Les robinets R_1 et R_2 ferment séparément les viscosimètres gauche et droit. Lorsque l'un des viscosimètres est fermé, les pressions sont égalisées sur les deux extrémités de son capillaire.

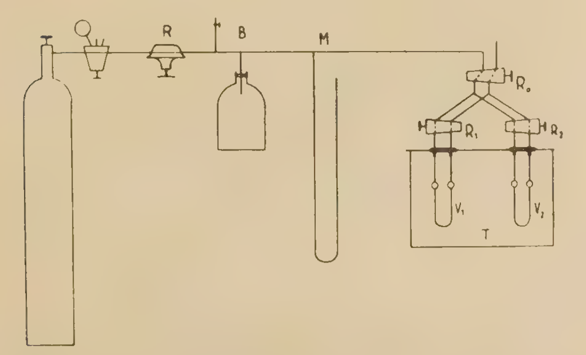


Fig. 1. — Schéma de l'appareil; R robinet régulateur de précision, Type D 9405, « Drägerwerk » Lübeck; B réservoir; M manomètre à Hg; R_0 robinet à deux voies; R_1, R_2 robinets; V_1, V_2 viscosimètres capillaires; T thermostat. Dimensions des viscosimètres : rayon du capillaire $1{,}94 . 10^{-2}$ cm, longueur capillaire 30,0 cm, volume de l'ampoule 4,42 cm^3.

Toutes les mesures sont faites dans un thermostat à 20° C. La température est constante à $\pm$ 0,01° C près. Le temps d'écoulement est mesuré deux fois dans chaque direction à toutes les pressions. Les viscosités spécifiques réduites non corrigées, sont extrapolées à chaque pression séparément, à la concentration zéro en fonction de la viscosité spécifique :

$$(\eta_{sp}/c)_p = \left(\frac{t - t_s}{ct_s}\right)_p = f_p(\eta_{sp}). \qquad (1)$$

Les figures 2—4 montrent trois exemples de telles extrapolations. On voit sur ces diagrammes, que l'extrapolation à $\eta_{sp} = 0$, c'est-à-dire à $c = 0$,

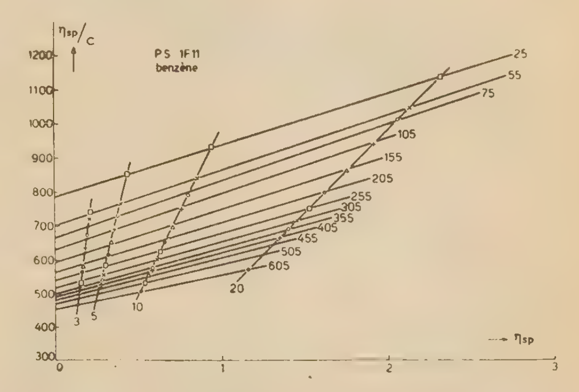


Fig. 2. — Viscosité spécifique réduite non corrigée η_{sp}/c en fonction de la viscotié spécifique du polystyrène 1F11 dans le benzène. Les chiffres inférieurs représentent la concentration de la solution en unités 10^{-4} g cm^{-3}; les chiffres à droite désignent les pressions en millimètres de mercure (mm Hg).

est satisfaisante. Des irrégularités se manifestent parfois aux concentrations les plus petites; il faut, pensons-nous, les mettre sur le compte des inexac-

titudes de concentration plutôt que sur le manque de linéarité de l'extrapolation. Il faut d'ailleurs souligner que la différence relative entre les valeurs

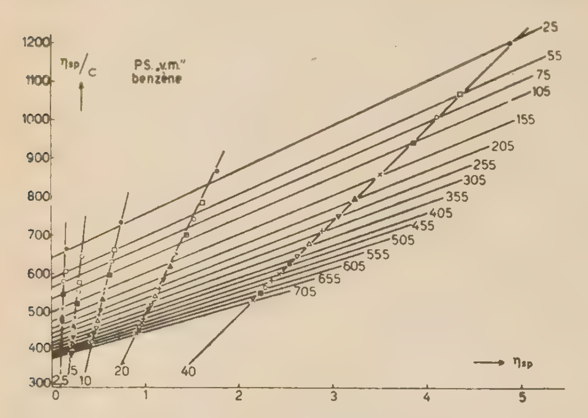


Fig. 3. — Viscosité spécifique réduite non corrigée η_{sp}/c en fonction de la viscosité spécifique du polystyrène « v.m. » dans le benzène. Les notations sont les mêmes que pour la figure 2.

obtenues à des pressions diverses, subsiste même dans les cas où les points s'écartent de l'extrapolation linéaire; ceci confirme notre hypothèse sur

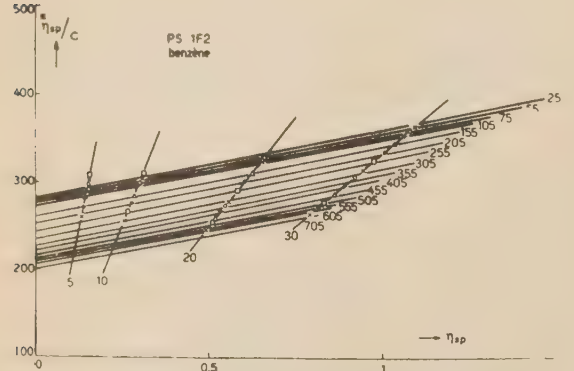


Fig. 4. — Viscosité réduite non corrigée η_{sp}/c du polystyrène 1F2 dans le benzène. Mêmes notations que pour la figure 2.

l'inexactitude de la concentration; ces circonstances n'influencent pas la dépendance de la viscosité intrinsèque à l'égard du gradient, et seule, la valeur absolue de la viscosité intrinsèque est affectée.

Corrections des données expérimentales.

Pour approcher le plus possible des valeurs effectives de la viscosité intrinsèque, il faut apporter aux données ci-dessus deux corrections caractéristiques de la mesure au viscosimètre capillaire. La première est la correction de viscosité due à l'énergie cinétique du liquide. La seconde est relative à la définition du gradient dans l'écoulement du liquide non-newtonnien. Les deux corrections ont été étudiées en détail ailleurs, aussi ne les rappellerons-nous ici que brièvement ce qui sera nécessaire pour traiter nos résultats.

La correction cinétique peut être effectuée comme si le liquide était newtonien. Dans ce cas, la viscosité est donnée par

$$\eta = (\pi R^4 pt)/(8LV) - (m\rho V)/(8\pi Lt) \quad (2)$$

où R est le rayon du capillaire, L sa longueur, V le volume du liquide qui traverse le capillaire pendant le temps t, sous la pression p, ρ la densité spécifique du liquide, m un facteur qui dépend de la construction du viscosimètre capillaire et qu'il faut déterminer expérimentalement pour chaque viscosimètre.

On a :

$$pt = (pt)_0[1 + Kp] \quad (2)$$

où $(pt)_0$ est la valeur extrapolée pour la pression zéro avec

$$(pt)_0 = (8LV/\pi R^4)\eta \quad (3)$$

d'où l'on peut déterminer la viscosité du liquide.

Le facteur correctif K dépend, outre des dimensions du viscosimètre, de la viscosité et de la densité spécifique du solvant; on a

$$K = m(R^4/64L^2) . (\rho/\eta^2). \quad (4)$$

La figure 5 montre les valeurs de pt en fonction

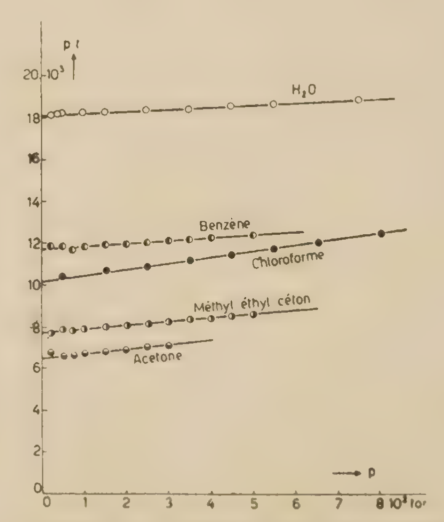


Fig. 5. — Produit de la pression et du temps d'écoulement en fonction de la pression pour divers solvant.

de p pour cinq solvants; dans la présente étude nous n'avons utilisé que le benzène et la méthyl-

éthyl-cétone. Pour ces divers solvants on a porté dans le tableau I les valeurs théoriques et expérimentales du facteur K.

La valeur relativement très grande du facteur *m*, qui résulte des mesures, s'explique par le fait que, dans la construction de notre viscosimètre capillaire, le capillaire est plié au milieu et un peu élargi du côté interne de cette courbure, ce qui fait croître le facteur *m*.

TABLEAU I

Facteur correctif K *pour divers solvants.*

Solvant	(K/*m*) théor. 10^4	K théor. 10^4 $m = 1{,}62$	$K_{exp}.10^4$	$\eta_{exp}.10^2$	ρ (*)
H_2O	0,33	0,53	0,53	1,005	0,9982
Benzène	0,68	1,10	1,10	0,650	0,8786
M — E — C.	1,45	2,35	2,32	0,427	0,805
Chloroforme	1,53	2,48	2,65	0,566	1,49
Acétone	2,00	3,24	3,44	0,358	0,79

(*) Valeurs prises dans les tables de LANDOLT-BERNSTEIN.

En comparant les valeurs du facteur K obtenues par le calcul et par les expériences, on peut juger de la précision de la correction, du moins pour des valeurs petites de la pression *p*.

Ainsi, on obtient pour la viscosité de la solution

$$\eta \approx (pt)_0(1 - Kp - \ldots). \quad (5)$$

Il est important de remarquer qu'en extrapolant la viscosité spécifique réduite d'après l'équation (1) la correction cinétique ne s'annule pas. Au contraire, elle est même doublée de sorte que l'on obtient pour la viscosité intrinsèque à pression constante :

$$[\bar{\eta}] = \lim \frac{t - t_s}{ct_s}.(1 + 2Kp + \ldots).$$

Comme seul le premier terme de la correction a été appliqué, la validité de (6) est limitée à des pressions relativement faibles. La correction due à la différence de densités entre la solution et le solvant n'a pas été prise en considération.

Les corrections dues à la variation de la viscosité intrinsèque avec le gradient ont été traitées par HERZOG, WEISSEMBERG, PHILIPPOFF ([1b]) et récemment par KRIEGER et MARON ([1]). On a :

$$[\eta] = [\bar{\eta}]\left(1 + \frac{1}{4}\,\frac{dln[\bar{\eta}]}{dlnq_s}\right) \quad (7)$$

où q_s est le gradient sur la paroi du capillaire pour le solvant pur à la pression *p*

$$q_s = (4V/\pi R^3).(1/t).$$

Les corrections dans (6) et (7) sont de signes contraires, la dérivée logarithmique de la viscosité intrinsèque par rapport au gradient étant négative.

Résultats expérimentaux.

Les mesures de la viscosité intrinsèque ont été exécutées sur six fractions de polystyrène dans le benzène et sur une fraction dans la méthyl-éthyl-cétone. Le polymère brut a été obtenu à partir du monostyrène des établissements RIEDEL-de-HAÉN, polymérisé dans le flacon original pendant deux années, pendant la première année à la température ambiante du magasin, la seconde au réfrigérateur, à l'obscurité et sans catalyseur. Le taux de conversion était de 60 % environ.

L'échantillon « v.m. » a été obtenu à partir du polymère brut en solution benzénique par précipitation partielle par l'éthanol. Sa viscosité intrinsèque dans le benzène à 20° C, à gradient 0, mesurée dans le Couette, est de 650 ± 20 (fig. 6).

Les fractions de 1F11, à 3F, ont été obtenues à partir d'une solution à 2 % dans $CHCl_3$, avec un mélange acétone-éthanol en proportion 4 : 1 comme précipitant. Les résultats du fractionnement sont donnés dans le tableau II.

TABLEAU II

Fractions de polystyrène.

Fraction	Quantité g	Pourcents	Visc. intrins. $[\eta]_0$ Benzène, 20° C
1F11	7,80	39	830 ± 40 (*)
1F12	1,70	8,5	365 ± 3
1F2	1,60	8	284 ± 2
2F	2,43	12	176 ± 2
+ 3F	1,79	9,5	70 ± 1

(*) Mesuré au Couette (fig. 6).

Pour ces mesures nous avons employé comme solvant du benzène qui avait été distillé deux fois

et séché à plusieurs reprises, et de la méthyl-éthyl-cétone, également distillée deux fois.

Les masses moléculaires des fractions ont été

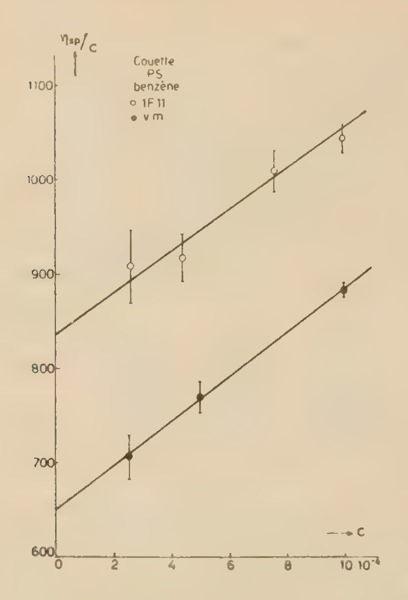


Fig. 6. — Viscosité spécifique réduite des polystyrènes 1F11 et « v.m. » dans le benzène, en fonction de la concentration. La viscosité a été mesurée au viscosimètre de Couette à un gradient de 0,26 s^{-1}.

évaluées à partir de la viscosité intrinsèque dans le benzène d'après le relation donnée par Pepper [3] :

$$[\eta] = 3{,}85 . 10^{-2}\, M^{0{,}66} \qquad (8)$$

Le coefficient $3{,}85.10^{-2}$, situé entre les valeurs extrêmes de Pepper 2,7 et 4,37 a été choisi de telle manière que le poids moléculaire viscosimétrique de l'échantillon « v.m. » coïncide avec la valeur obtenue par la diffusion de la lumière.

Les résultats expérimentaux corrigés d'après (5) sont représentés sur la figure 7. Comme nous nous intéressons particulièrement à la loi de variation en fonction du gradient, nous avons porté en ordonnée les viscosités intrinsèques réduites, définies par :

$$\{\eta\} = [\eta]_q/[\eta]_0$$

c'est-à-dire le rapport des viscosités intrinsèques aux gradients q et zéro. La théorie montre qu'il est commode d'exprimer cette quantité en fonction du paramètre

$$\beta = (M/RT)[\eta]_0\, \eta_s q. \qquad (10)$$

On n'a pas porté sur la figure 7 les valeurs relatives à l'échantillon 3F, car sa viscosité intrinsèque est indépendante de q; le produit M $[\eta]_0$ est si petit qu'en pratique, tous les points seraient confondus au point de départ : β_{max} pour 3F est 0,031.

Comme conséquence des résultats fournis par les

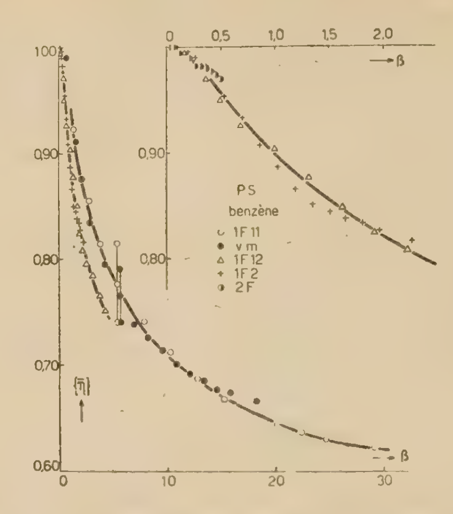


Fig. 7. — Viscosité intrinsèque relative des fractions du polystyrène dans le benzène en fonction du paramètre β. Pour les fractions 1F11 et « v.m. » on indique l'erreur possible provenant de l'inexactitude à la détermination de $[\eta]_0$. Dans l'angle supérieur de droite on donne un agrandissement de la partie initiale du diagramme. La correction pour l'énergiecinétique due à l'écoulement a été appliquée.

fractions 1F12 à 3F, nous pouvons assurer avec la plus grande probabilité, que la courbe donnant la viscosité intrinsèque en fonction du gradient présente une tangente initiale horizontale, ce qui est en accord avec les résultats expérimentaux de E. Wada [4] et les résultats théoriques de W. Kuhn et H. Kuhn [5], Cerf [6], Peterlin [8a], Čopič [7], Peterlin et Čopič [8].

Le fait que les points expérimentaux des échantillons « v.m. », et 1F11 ne coïncident pas avec ceux des autres fractions, peut s'expliquer par deux raisons.

1° La viscosité intrinsèque à gradient zéro pour les échantillons » *v.m.* » et 1F11 a été déterminé au Couette, où l'inexactitude des mesures est bien plus grande que dans le viscosimètre capillaire. La figure 7 montre pour les deux échantillons le déplacement possible de la courbe causé par l'inexactitude de la détermination de $[\eta]_0$ au Couette. Si l'on prenait pour $[\eta]_0$ la valeur possible supérieure, toutes les courbes coïncideraient en pratique.

2° Il est possible qu'il s'agisse d'une différence systématique entre les mesures au viscosimètre capillaire, effectuées à l'Institut « J. Stefan » à Ljubljana, et les mesures au Couette, qui ont été

exécutées quatre mois plus tard au Centre de Recherches sur les Macromolécules à Strasbourg. Les différences signalées dans les valeurs absolues des viscosités intrinsèques peuvent être occasionnées par la provenance différente du solvant (benzène). Cette question n'ayant pas été examinée plus à fond, nous nous en tiendrons par la suite, surtout aux résultats sur les fractions 1F12 à 3F.

Le bien-fondé de l'explication précédente est confirmé par la figure 8, où les viscosités intrinsèques réduites sont représentées en fonction du paramètre β en coordonnées logarithmiques doubles. Toutes les valeurs relatives à 1F11 et « v.m. » sont déplacées parallèlement à l'axe des abscisses, ce qui indique une erreur dans la détermination de $[\eta]_0$ plutôt qu'une influence systématique de la masse moléculaire sur la loi de variation de $\{\eta\}$ en fonction de q.

La figure 8 montre que, même avec les masses moléculaires les plus grandes, il paraît impossible d'estimer la valeur asymptotique de la viscosité intrinsèque à gradient infini. Les écarts à la linéarité aux grandes valeurs de β restent dans les limites

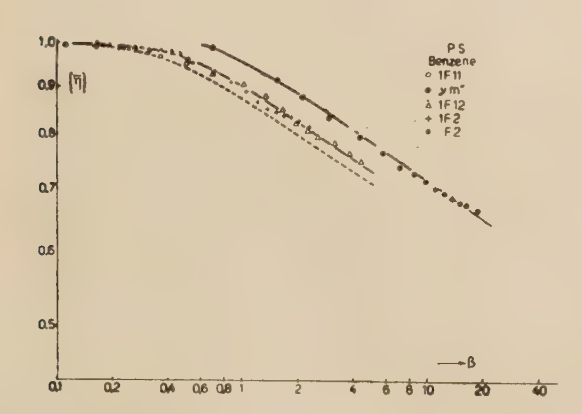


Fig. 8. — Viscosité intrinsèque relative des fractions du polystyrène dans le benzène. La courbe pointillée représente les valeurs corrigées pour les échantillons 1F12, 1F2 et 2F. La correction a été faite d'après l'équation (7).
La courbe des échantillons 1F11 et « v.m. », dont la viscosité intrinsèque à gradient zéro a été mesuré au Couette, est déplacée vers le côté droit, parallèlement à l'axe des β.

des erreurs expérimentales. La légère courbure vers le haut que l'on retrouve sur tous les échantillons aux pressions dépassant 500 mm Hg, est due probablement à l'insuffisance de la correction linéaire dans l'énergie cinétique (équation 6).

Sur la figure 8 on a déjà appliqué la correction due au caractère non-newtonien du liquide, selon (7). Les résultats pour la fraction 1F11 en solution dans la méthyl-éthyl-cétone ont été traités de la même façon. Les valeurs corrigées pour tous les échantillons dans le benzène et pour 1F11 dans la M-E-C sont portées sur la figure 9.

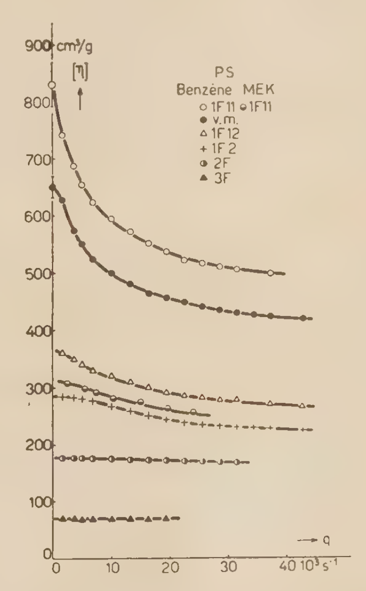


Fig. 9. — Viscosité intrinsèque des fractions du polystyrène dans le benzène et la méthyl-éthyl-cétone en fonction du gradient. Valeurs corrigées.

De ce diagramme, il ressort que :

1° La tangente initiale est horizontale, ce qui est particulièrement net pour les échantillons à masses moléculaires petites. Il faut souligner que si ceci est vrai pour la viscosité intrinsèque, il n'en résulte pas qu'il en soit nécessairement de même pour la viscosité des solutions de polymères de concentration moyenne ou forte. Le fait que l'on ne puisse d'ordinaire, obtenir la tangente horizontale avec les échantillons à masses moléculaires très élevées est dû le plus souvent à ce que les données expérimentales à gradients suffisamment petits font défaut.

2° Le point d'inflexion dépend de la masse moléculaire et se situe, quand celle-ci augmente, à des valeurs de plus en plus petites du gradient.

3° En passant d'un bon solvant (benzène) à un mauvais solvant (méthyl-éthyl-cétone), on ne réduit pas seulement la viscosité à gradient zéro, mais aussi la variation relative de la viscosité intrinsèque avec le gradient; on s'en rend compte sur la figure 10 où sont rapportés, outre nos résultats sur le polystyrène, ceux de Cantow, Pouyet et Wippler [9] sur les polymétrhacrylates de méthyle dans le chloroforme, le dioxane et l'acétone. Leurs valeurs sont situées entre la courbe relative au poly-

styrène dans le benzène et celle relative au polystyrène dans la méthyl-éthyl-cétone; cela indique une forme plus ou moins générale de la dépendance

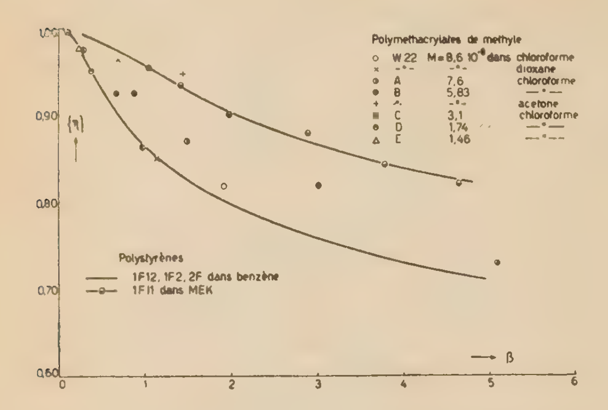


Fig. 10. — Viscosités intrinsèques des fractions de polyméthacrylates de méthyle dans divers solvants, d'après CANTOW, POUYET et WIPPLER. Valeurs non corrigées. Nos deux courbes de polystyrène dans un bon et un médiocre solvant ont été reportées à titre de comparaison.

de la viscosité intrinsèque à l'égard du gradient, comme nous l'avions trouvée pour le polystyrène, dans deux solvants différents.

Pour une discussion théorique de ces résultats, l'échelle logarithmique double est très indiquée. C'est pourquoi nous les résumons à nouveau et les comparons aux résultats théoriques de PETERLIN (9) de W. KUHN et H. KUHN, de SAITO et de SCHERAGA (10) pour les ellipsoïdes rigides, et à ceux de W. KUHN et H. KUHN pour les macromolécules en chaîne à viscosité interne très grande. Les résultats sur le polystyrène en solution dans la méthyl-éthyl-cétone se prêtent mieux à une étude théorique car le deuxième coefficient du viriel est en pratique presque égal à zéro; ce cas correspond donc mieux aux hypothèses de la théorie où l'on néglige d'habitude l'interaction solvant-soluté; on sait que cette interaction est très grande dans le cas du polystyrène en solution dans le benzène, du fait que le deuxième coefficient du viriel est très élevé pour ce couple solvant-soluté.

Il apparaît d'emblée sur la figure 11 que dans le cas du polystyrène en solution dans la méthyl-éthyl-cétone (courbe I), la macromolécule en chaîne se comporte aux gradients petits comme un ellipsoïde de révolution rigide dont le rapport des demi-axes principaux est $p = 2$. Le gradient augmentant, la pelote se déforme de plus en plus, d'où orientation plus grande, et le rapport des demi-axes se rapproche de la valeur 3, que bien probablement même il dépasse aux gradients plus élevés.

La courbe II (polystyrène dans le benzène) ressemble à la courbe I (polystyrène dans la méthyl-éthyl-cétone), à cela près qu'elle est déplacée vers les valeurs plus petites du paramètre β. Il serait

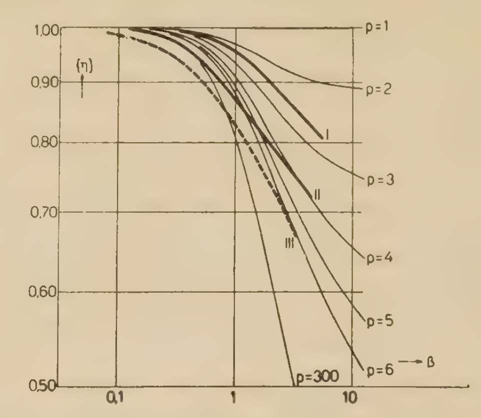


Fig. 11. — Comparaison de différentes théories avec les résultats expérimentaux. Courbes en traits gras : I. Polystyrène en solution de méthyl-éthyl-cétone; II. Polystyrène dans le benzène. Les courbes en traits fins représentent la viscosité intrinsèque relative d'ellipsoïdes rigides à différentes valeurs du rapport d'axes $p = a_{I}/a_{II}$ [résultats numériques de H.A. SCHERAGA (11)]; la courbe pointillée III représente la viscosité relative de molécules en chaîne rigides d'après KHUN et KHUN (5).

indiqué d'examiner de plus près cette variation par des mesures simultanées de la viscosité de forme et de la biréfringence d'écoulement. Une précaution s'impose ici. La mesure de l'angle d'extinction nous donne directement la valeur du paramètre β, qui n'est pas nécessairement égale à la valeur calculée d'après (10) puisque les fractions ne sont pas très aiguës; c'est pourquoi les moyennes sont différentes pour la biréfringence d'écoulement et pour la viscosité intrinsèque.

La courbe III a été représentée à titre de comparaison; elle est calculée d'après les résultats obtenus par KUHN et KUHN (5) pour les molécules en chaîne à viscosité interne très élevée. Elle présente une ressemblance très forte avec les courbes I et II, mais elle est déplacée davantage encore vers la gauche, ce qui est dû en partie du moins, à la définition différente du paramètre β qui n'est pas entièrement conforme au paramètre α_{rot} employé par KUHN et KUHN. La différence est de 10 % environ. La figure montre que la forme de la courbe expérimentale relative à une molécule souple ressemble beaucoup à la loi théorique de viscosité intrinsèque relative à une molécule parfaitement rigide, alors que la théorie de KUHN et KUHN aboutit, pour une molécule souple, à une valeur constante indépendante du gradient. En résumé, le fait, que la molécule de polystyrène en solution dans le benzène est souple, résulte sans ambiguité des mesures de

birégrinfence d'écoulement effectués sur des fractions de polystyrène de masses moléculaires élevées (Leray) (11). Le désaccord entre la théorie de Kuhn et Kuhn et les expériences est donc évident.

Conclusions.

La viscosité intrinsèque des polymères de masse moléculaire élevée dépend du gradient selon une loi que l'on peut exprimer par la série de puissances suivante :

$$[\eta] = [\eta]_0(1 - B_q{}^n + \ldots\ldots).$$

De nos expériences sur le polystyrène en solution dans le benzène et la méthyl-éthyl-cétone il résulte que :

1) l'exposant, qui décrit le mieux les résultats expérimentaux, est 2, ce qui est en accord avec les hypothèses de la théorie;

2) la constante B est proportionnelle au carré du produit $M[\eta]_0$, d'où il s'ensuit immédiatement que l'effet ne peut être mesuré qu'avec des masses moléculaires moyennes et élevées;

3) étant donné l'exactitude insuffisante des mesures de la viscosité intrinsèque à gradient zéro, la possibilité que B ne soit proportionnel au carré de $M[\eta]_0$ *n'est pas absolument exclue;*

4) dans un bon solvant, B est plus élevé que dans un solvant médiocre, et la différence est plus grande que celle qui apparaît dans les viscosités intrinsèques à gradient 0. Le coefficient de proportionalité entre B et $(M[\eta]_0)^2$ dépend donc non seulement des dimensions de la macromolécule, mais aussi de sa configuration ainsi que de l'interaction entre le solvant et le soluté.

Remerciements.

L'auteur désire exprimer sa profonde gratitude à M. le Professeur Sadron et à M. le Professeur Peterlin pour leurs encouragements bienveillants ainsi que pour leurs discussions très efficaces. Il remercie M. Pouyet de l'avoir aidé à faire les mesures de viscosité intrinsèque au Couette; ces mesures ont été effectuées au Centre de Recherches sur les Macromolécules à Strasbourg. Il tient enfin à remercier tout particulièrement Mlle Oblak de l'Institut « J. Stefan » à Ljubljana, pour les mesures dans le viscosimètre capillaire, et M. F. Krašovec pour la préparation des fractions du polystyrène.

BIBLIOGRAPHIE

(1) S.H. Maron et R.J. Belner. — *J. Appl. Phys.*, 1955, **26**, 1457.
S.H. Maron, J.M. Krieger et B. Sisko. — *J. Appl. Phys.*, 1954, **25**, 971.
J.M. Krieger et S.H. Maron. — *J. Appl. Phys.*, 1954, **25**, 72.
J.M. Krieger et H. Elrod. — *J. Appl. Phys.*, 1953, **24**, 134.

(1 *a*) A. Peterlin et M. Čopič. — *Bull. Sci Youg.*, 3, sous presse.

(1 *b*) R. O. Herzog et K. Weissemberg. — *Kolloid Z.*, 1928, **46**, 277.
W. Philippoff. — *Kolloid Z.*, 1936, **75**, 142.

(2) T.H. Hall et R.M. Fuoss. — *J. amer. chem. Soc.*, 1951, **73**, 265.
J.J. Hermans. — *Physica*, 1943, **10**, 777.

(3) D.C. Pepper. — *J. Polymer Sci.*, 1951, **7**, 347.

(4) E. Wada. — *J. Sci. Research Inst.* (Tokyo), 1953, **47**, 149, 159, 168; *J. Polymer Sci.*, 1954, **14**, 305,

(5) W. Kuhn et H. Kuhn. — *Helv. Chim. Acta.*, 1943, **26**, 1394.
Ibid. — *Helv. Chim. Acta.*, 1945, **28**, 1533.
Ibid. — *Helv. Chim. Acta.*, 1945, **29**, 72, 609, 830.

(6) R. Cerf. — (Communication personnelle.)

(7) M. Čopič. — *J. Chim. Phys.*, 1956, **53**, 440.

(8) A. Peterlin et M. Čopič. — *J. Appl. Phys.*, 1956, **27**, 434.

(8 *a*) A. Peterlin. — *J. Polymer Sci.*, 1952, **8**, 621.

(9) Cantow, Pouyet et Wippler. — *Macrom. Chem.*, 1954, **14**, 110.

(10) H.A. Scheraga. — *J. chem. Phys.*, 1955, **23**, 1526.
W. Kuhn et H. Kuhn. — *Helv. Chim. Acta.*, 1944, **28**, 97.
N. Saito. — *J. Phys. Soc. Japan.*, 1949, **4**, 85.
Ibid. — *J. Phys. Soc. Japan.* 1951, **6**, 297.
A. Peterlin. — *Z. Physik*, 1938, **111**, 232.

(11) J. Leray. — *C.R. Acad. Sci.*, 1955, **241**, 1741.

N° 37. — SUR L'EXISTENCE D'IONS COMPLEXES MIXTES ARGENTICHLOROBROMURE

par M. H. CHATEAU et Mlle B. HERVIER

Communication n° 1884 des Laboratoires de Recherches Kodak-Pathé.

(*Manuscrit reçu le* 22.2.57.)

SOMMAIRE

On montre que, lors de l'addition d'un sel d'argent à une solution d'un mélange de chlorure de potassium et de bromure de potassium, il se forme en solution deux ions complexes mixtes : $AgClBr_3^{-3}$ et $AgCl_3Br^{-3}$ dont les constantes de dissociation à 25° sont respectivement :

$$3{,}3_2 10^{-10} \quad \text{et} \quad 1{,}2_2\, 10^{-8}$$

Ces ions sont accompagnés des complexes solubles argenti-chlorure et argenti-bromure dont l'existence, dans les solutions de chlorure ou de bromure alcalin pur, a déjà été prouvée.

La formation de complexes mixtes provoque, dans de nombreux cas, un effet de suradditivité dans la solubilité du bromure d'argent dans des solutions de bromure et de chlorure alcalin.

Introduction.

De nombreuses publications font état de la solubilité des halogénures d'argent dans une solution d'un halogénure alcalin. Dans des études récentes (1,2,3) nous avons complété ces mesures et précisé la nature et la stabilité des ions complexes formés.

La solubilité des halogénures d'argent dans les solutions mixtes d'halogénures alcalins n'a pratiquement pas été étudiée. A notre connaissance le travail de A. SASAI, T. KAWABE et H. IIJIMA (4) est le seul qui aborde ce problème. Ces auteurs ont mesuré par turbidimétrie la solubilité du bromure et de l'iodure d'argent dans des solutions mixtes de bromure et d'iodure de potassium. Une étude sommaire des courbes publiées prouve que les solubilités ne s'expliquent pas entièrement par la seule formation des complexes argenti-bromure et argenti-iodure. Le calcul indique toujours une solubilité plus faible que celle mesurée directement. Pour expliquer cette divergence, nous avons pensé qu'une solution aqueuse d'un mélange de deux halogénures alcalins en présence d'un sel d'argent peut donner naissance à de nouveaux composés solubles. En effet, en raison de la similitude des propriétés des divers ions halogénures vis-à-vis des ions argent, il est possible d'imaginer l'existence d'ions complexes mixtes renfermant deux espèces différentes d'halogènes associés à l'argent.

Nous appellerons dans la suite de ce mémoire, complexe simple, un complexe renfermant, outre les atomes d'argent, deux ou plusieurs atomes d'un même halogène et complexe mixte un complexe contenant plusieurs atomes d'halogène appartenant à des espèces différentes. On peut ainsi envisager l'existence de complexes mixtes binaires (deux halogènes différents) et de complexes mixtes ternaires (trois halogènes différents).

Afin de vérifier l'existence de complexes mixtes binaires, nous avons étudié par une technique potentiométrique, les solutions aqueuses mixtes de bromure et de chlorure de potassium. Nous avons choisi ce mélange, car les propriétés des solutions de chlorure et de bromure de potassium sont bien connues (1,3) alors que celles des solutions d'iodure de potassium sont actuellement en cours d'étude.

La dissolution du bromure d'argent ou du chlorure d'argent dans une solution mixte de bromure et de chlorure de potassium doit conduire à la formation des deux complexes argenti-bromure $AgBr_3^{-2}$ et $AgBr_5^{-4}$, ainsi qu'aux deux complexes argenti-chlorure $AgCl_2^{-}$ et $AgCl_4^{-3}$. Au cas où des complexés mixtes se forment, il convient d'ajouter des ions de formule générale $Ag_pCl_nBr_m^{(m+n-p)(-)}$.

Considérons une courbe potentiométrique quelconque. Un point de cette courbe correspond à des valeurs connues de l'activité en ions argent et de la concentration en argent dissous. On connaît aussi avec une bonne précision la concentration en ions bromure et chlorure, la proportion d'halogénure complexé étant toujours très faible (inférieure à 0,4 %). En ce point, on peut déterminer par le calcul la concentration des complexes argenti-chlorure et argenti-bromure connaissant leur constante de dissociation. L'expérience montre que la concentration en argent dissous est toujours supérieure à la concentration totale de ces complexes. On a reporté dans le tableau I quelques exemples de solubilité dans divers

mélanges en sels alcalins. Les augmentations de solubilité nous conduisent à supposer l'existence d'un ou plusieurs composés qui, selon toute vraisemblance peuvent être assimilés à des complexes argenti-chlorobromure.

Ainsi qu'il sera démontré plus loin, les expériences confirment la présence de composés mixtes dont la nature et l'importance sont variables suivant le mélange initial des sels alcalins.

Dans certains cas, la concentration des composés mixtes peut être supérieure à celle des composés simples.

TABLEAU I

Température : 25 °C

ClK mol/litre	BrK mol/litre	Argent dissous mol/litre	Argent calculé mol/litre	Écart en % (mesuré-calculé)
2	0,05	1,65 10^{-4}	6,06 10^{-5}	+ 63
2	0,10	0,91 —	2,70 —	+ 70,5
2	0,15	1,15 —	1,90 —	+ 83,4
2	0,20	1,755 —	2,51 —	+ 85,9
2	0,25	1,95 —	2,55 —	+ 86,9
2	0,30	2,06 —	2,56 —	+ 87,1
2	0,35	2,66 —	3,26 —	+ 87,7

Technique expérimentale.

A 25° ± 0,1°, on ajoute une solution titrée de nitrate d'argent à une solution aqueuse titrée de bromure et de chlorure de potassium. Pendant l'addition d'argent et jusqu'au début de la formation d'un précipité, on suit potentiométriquement les variations du potentiel d'une électrode d'argent par rapport à une électrode de référence au calomel à ClK saturé. Un pont de nitrate de potassium 2M relie la solution à analyser à l'électrode au calomel. Huit séries de solutions ont été étudiées. Chaque série comprend plusieurs essais. Dans une série donnée, la concentration molale d'un des halogénures est maintenue constante, la concentration de l'autre halogénure varie d'un essai à l'autre.

On peut ainsi étudier systématiquement l'influence de la concentration d'un des halogénures, l'autre restant constante.

Les compositions des séries furent les suivantes :

I
BrK 0,5 M
ClK de 0,2 à 4 M

II
BrK 1 M
ClK de 0,05 à 3 M

III
BrK 2 M
ClK de 0,1 à 2 M

IV
BrK 3,5 M
ClK de 0,3 à 1,5 M

V
ClK 0,5 M
BrK de 0,2 à 4 M

VI
ClK 1 M
BrK de 0,05 à 3 M

VII
ClK 2 M
BrK de 0,05 à 2 M

VIII
ClK 3,5 M
BrK de 0,05 à 0,7 M

Dans chaque série la concentration maximum de l'halogénure introduit en quantité variable, correspond à peu près à la saturation en sels alcalins de la solution.

Examen des courbes potentiométriques.

Remarques dans les séries I, II, III et IV.

Pour chacune de ces séries, la comparaison de la courbe relative au bromure pur avec la courbe des divers mélanges montre que les potentiels correspondant à une même addition de nitrate d'argent sont nettement abaissés. La figure 1 donne un exemple

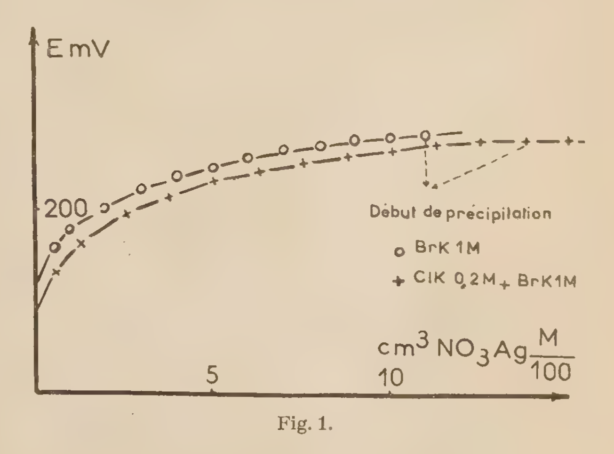


Fig. 1.

où les courbes représentent les titrages d'une solution BrK 1 M et d'une solution BrK 1M + ClK 0,2 M. Le résultat obtenu est différent de celui que l'on pourrait prévoir. En effet, l'addition d'une petite quantité de chlorure à une solution de bromure ne devrait pas changer les potentiels d'électrodes imposés par les complexes argenti-bromure qui sont beaucoup plus stables que les complexes argenti-chlorure. Pour expliquer l'abaissement de la concentration en ions argent libres, il est nécessaire de supposer l'existence d'un complexe plus stable que les complexes argenti-bromure.

Pour une série donnée, la quantité d'argent nécessaire pour atteindre la précipitation croît avec la concentration en chlorure, ce qui indique une augmentation considérable de la solubilité du bromure d'argent. Ce résultat, associé aux baisses de potentiel indique que dans les solutions mixtes il se forme un ou plusieurs composés nouveaux.

On remarque aussi que le potentiel au début de la précipitation est très voisin du potentiel correspondant de la courbe du bromure pur, mais toujours légèrement inférieur de 1 à 3 millivolts. Ceci est dû à la précipi-

tation d'un sel mixte chlorobromure d'argent. La composition des cristaux mixtes dépend à la fois du rapport BrK/ClK dans la solution et de la force ionique du milieu ([5,6]). Pour les mélanges étudiés, la teneur moléculaire en chlorure d'argent des cristaux mixtes est toujours faible et ne dépasse pas 10 %.

Remarques sur les séries V, VI, VII et VIII.

Sauf pour la série V, l'addition de bromure de potassium aux solutions de chlorure de potassium provoque un abaissement de la solubilité de l'argent tant que la concentration en bromure reste inférieure à 0,7 M. La figure 2 représente sur un même graphique la courbe obtenue avec une solution de ClK 1 M et la

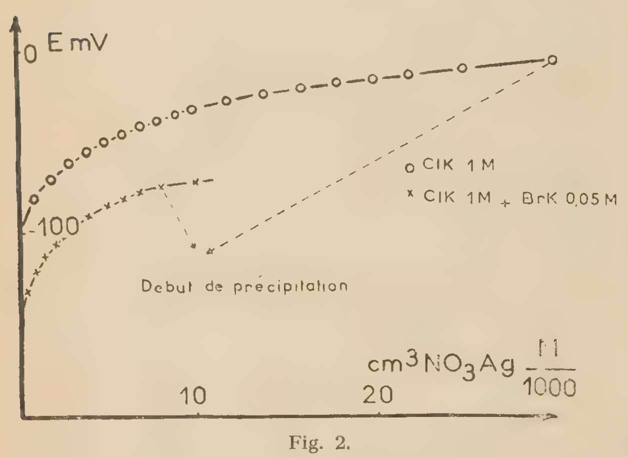


Fig. 2.

courbe relative au mélange ClK 1 M + BrK 0,05 M (série VI). Aux concentrations supérieures à 0,7 M en bromure, on observe au contraire une augmentation de la solubilité. Il est normal d'observer une diminution de la solubilité lorsque la concentration en bromure ajouté est faible. En effet la présence d'ions bromure abaisse considérablement la concentration des ions argent libres et par suite la formation des complexes argenti-chlorure est stoppée par la précipitation du bromure d'argent.

Dans ces conditions la concentration en argent dissous, au moment où le bromure d'argent commence à précipiter est inférieure à celle qu'il est nécessaire d'ajouter à la solution du chlorure pur pour précipiter le chlorure d'argent.

L'augmentation de solubilité lorsque la concentration en bromure est supérieure à 0,7 M s'explique par la présence des ions complexes argenti-bromure qui deviennent prépondérants. Cependant, la formation de ces derniers complexes ne rend pas entièrement compte de l'augmentation de solubilité. On est conduit ici encore à supposer la formation de composés nouveaux.

La comparaison des courbes montre la présence de nouveaux complexes en solution. Le dépouillement mathématique de chacune des courbes potentiométriques doit permettre non seulement de vérifier l'existence de ces complexes mais encore d'établir leur formule et leur constante de dissociation.

Établissement des formules des complexes mixtes.

L'indice de l'argent étant toujours 1 dans les complexes simples, l'indice moyen p' de l'argent de l'ensemble des complexes (simples et mixtes) sera égal à 1 si l'indice moyen de l'argent p des composés mixtes est lui-même égal à 1. Au cas où p serait supérieur à 1, p' serait compris entre 1 et p. La valeur p' peut être calculée en appliquant la méthode générale déjà décrite ([2,7]).

(NO_3Ag) représentant la concentration actuelle en argent dissous et [Ag^+] l'activité en ions argent, on peut, pour chaque courbe potentiométrique, porter sur un graphique les variations de log (NO_3Ag) en fonction de log [Ag^+], ceci pour les points expérimentaux correspondant au début de la courbe. On doit obtenir une droite dont la pente sera égale à p'.

Les indices n du chlore et m du bromure peuvent être calculés par la méthode décrite ci-après.

Soit à déterminer par exemple, l'indice n du chlore. On choisit une des quatre séries d'expériences dans lesquelles la concentration du bromure de potassium est maintenue constante (I à IV). Sur chacune des courbes de la série, on cherche le point correspondant à une activité donnée des ions argent. Ces points ont donc tous le même potentiel aux différences de potentiel de jonction liquide près. [Celles-ci sont déterminées aisément et sont toujours très faibles ([2,3])].

Représentons par des crochets les activités et par des parenthèses les concentrations. La loi d'action des masses appliquée à un complexe mixte s'écrit :

$$\frac{[Ag^+]^p [Cl^-]^n [Br^-]^m}{[Ag_p Cl_n Br_m]} = K \qquad [1]$$

Appelons (NO_3Ag) mixte la concentration du nitrate d'argent dissimulé dans le complexe mixte dissous. Celle-ci est égale à p fois la concentration du complexe en solution. En considérant les logarithmes des deux membres de la relation [1] on obtient :

$$p \log [Ag^+] + n \log [Cl^-] + m \log [Br^-] = \log K + \log \frac{(NO_3Ag)_{\text{mixte}} \cdot \gamma_c}{p} \qquad [2]$$

où γ_c représente le coefficient d'activité du complexe.

Pour l'ensemble des points considérés ci-dessus (au

même potentiel) (Br^-) et $[Ag^+]$ sont des constantes. L'équation [2] peut alors s'écrire :

$$\log (NO_3Ag)_{mixte} + \log \gamma_c = n \log (Cl^-) + n \log \gamma_{Cl^-} + m \log \gamma_{Br^-} + A$$

où γ_{Cl^-} et γ_{Br^-} représentent les coefficients d'activité des ions chlorure et bromure et A, une constante dépendant du potentiel choisi et de la concentration fixe en bromure de potassium. Dans les conditions expérimentales γ_{Cl^-} et γ_{Br^-} varient peu, les forces ioniques étant presque toujours supérieures à 1 M. De plus, pour une série donnée les variations de forces ioniques sont limitées.

Pour ces raisons, on pourra, en première approximation et pour une série donnée, admettre que les coefficients γ_{Cl^-} et γ_{Br^-} sont constants.

On supposera également que γ_c est pratiquement constant pour une série donnée. L'équation ci-dessus se simplifie et l'on a :

$$\log (NO_3Ag)_{mixte} = n \log (Cl^-) + B \qquad [3]$$

où B est une constante.

La relation [3] montre que le logarithme de la concentration en complexe mixte doit être une fonction linéaire du logarithme de la concentration en ions chlorure. Le coefficient angulaire de la droite est égal à la valeur n de l'indice du chlore.

En faisant un calcul analogue dans les séries V à VIII, on déterminerait l'indice m du brome.

Les coefficients d'activité des ions halogènes sont tirés des tables publiées par R.A. ROBINSON et R.H. STOKES (8).

Résultats expérimentaux.

Indice p de l'argent. — Quelle que soit la courbe potentiométrique analysée on trouve que p' est toujours compris entre 0,95 et 1,05 ce qui prouve que dans les complexes mixtes l'indice p de l'argent est 1. La figure 3 montre quelques exemples.

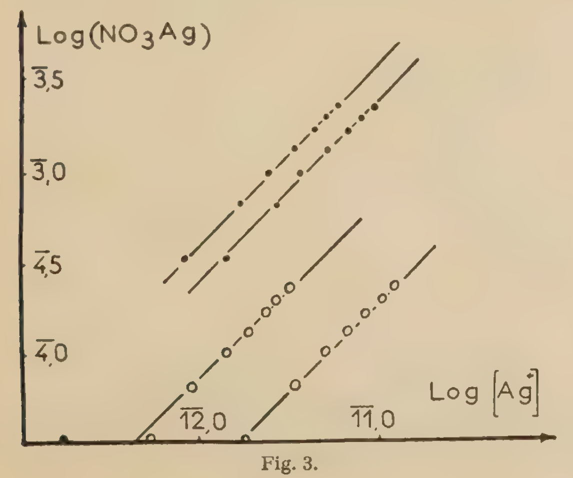


Fig. 3.

Indice n du chlore. — L'étude des séries I à IV montre que n peut avoir deux valeurs entières : $n = 1$ ou $n = 3$. La valeur 1 est obtenue dans chaque série pour les mélanges à faible teneur en chlorure. Au contraire pour les essais où la concentration en chlorure est élevée, on obtient $n = 3$. On a représenté sur les figures 4 et 5 deux exemples où l'on obtient $n = 1$ et $n = 3$. Pour les concentrations en chlorure intermédiaires (environ entre 1M et 2 M), « n » n'est plus un entier mais a une valeur comprise entre 1 et 3. Ces résultats indiquent qu'il doit exister au moins

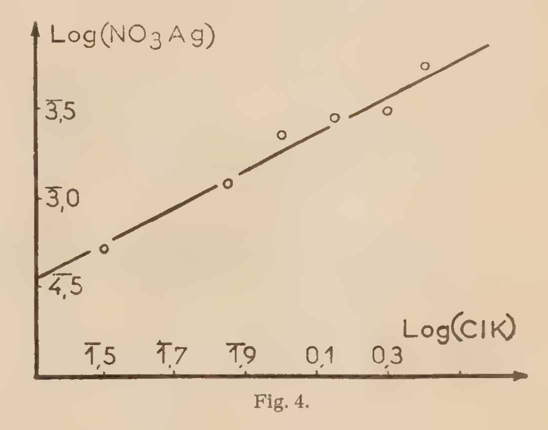


Fig. 4.

deux complexes mixtes. Dans la formule du premier complexe l'indice du chlore est 1, dans le second, cet indice est égal à 3. L'étude complète des mélanges où la concentration en chlorure est intermédiaire

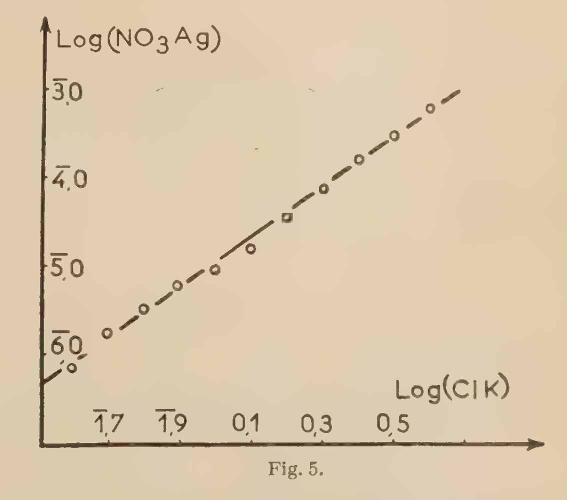


Fig. 5.

entre 1 M et 2 M montre que les courbes potentiométriques s'expliquent par la coexistence des deux

complexes et l'on ne peut en admettre un troisième où, par exemple, n aurait la valeur 2.

Indice m du brome. — L'étude analytique appliquée aux courbes potentiométriques des séries V à VIII

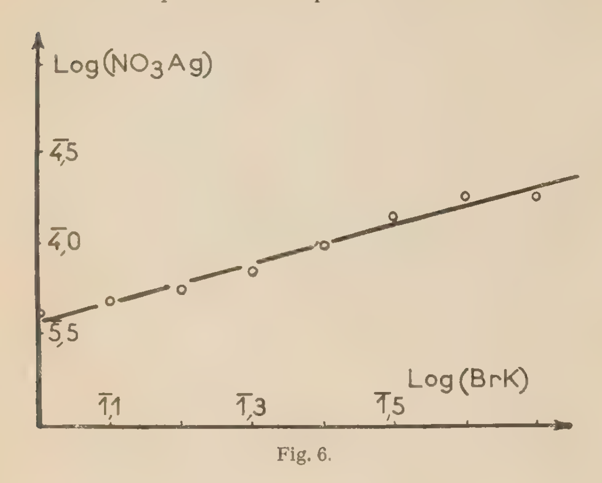


Fig. 6.

montre que l'indice m du brome dans les complexes peut avoir également deux valeurs possibles : $m = 1$ ou $m = 3$. Les figures 6 et 7 représentent quelques

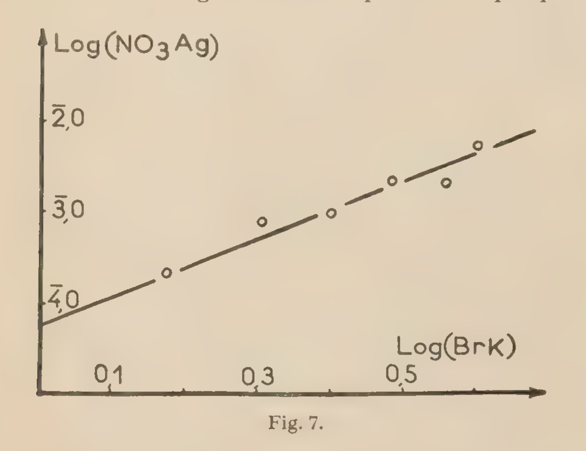


Fig. 7.

résultats pris dans la série VIII avec $m = 1$ et la série V avec $m = 3$.

Formule des complexes mixtes.

Puisque les indices du chlore et du brome peuvent prendre chacun les deux valeurs 1 et 3, il y a 4 types possibles de structures de complexes mixtes soient :

$AgClBr_3^{-3}$, $AgClBr^-$, $AgCl_3Br_3^{-5}$ et $AgCl_3Br^{-3}$

Cependant, il est très facile d'exclure les formules qui ne répondent pas à l'existence réelle d'un ion complexe. En effet l'expérience montre que, pour les mélanges qui donnent à m une valeur égale à 3, la valeur de n est égale à 1 et vice et versa.

Sur le diagramme de la figure 8 on a représenté les domaines correspondants aux diverses valeurs de m et n. La courbe de saturation en halogénures alcalins

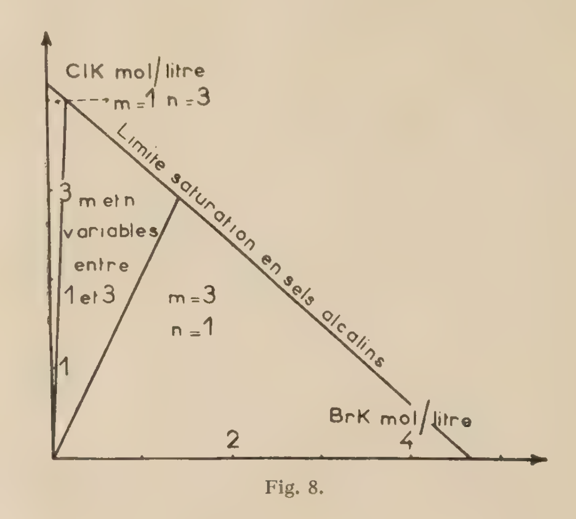


Fig. 8.

figurée par une droite n'est qu'approchée. D'après ce diagramme on voit que deux complexes seulement sont possibles : $AgClBr_3^{-3}$ et $AgCl_3Br^{-3}$. Ce résultat est confirmé plus loin par le calcul des constantes de dissociation qui conduit à des valeurs pratiquement identiques quelle que soit la série de mélanges étudiée (Tableau II).

Au contraire en se basant sur les formules $AgClBr^-$ ou $AgCl_3Br_3^{-5}$ on obtient des constantes de dissociation variables, suivant la série envisagée, d'un facteur supérieur à 100. Dans le domaine où m est compris entre 1 et 3, n est également compris entre 1 et 3. Pour les mélanges correspondants on démontre que l'allure des courbes potentiométriques s'interprète quantitativement par la coexistence des deux complexes $AgClBr_3^{-3}$ et $AgCl_3Br^{-3}$.

On prouve ainsi l'existence de deux ions complexes mixtes l'un $AgClBr_3^{-3}$ qui prédomine lorsque le rapport $\frac{\text{bromure}}{\text{chlorure}}$ est supérieur à 0,5, l'autre $AgCl_3Br^{-3}$ prépondérant pour un rapport $\frac{\text{chlorure}}{\text{bromure}}$ élevé supérieur à 20.

Constantes de dissociation des complexes mixtes.

La loi d'action des masses appliquée aux équilibres des ions complexes avec les ions argent et les ions

halogénures s'écrit :

$$\frac{[Ag^+]\,[Cl^-]\,[Br^-]^3}{[AgClBr_3{}^{-3}]} = K_{13} \qquad \frac{[Ag^+]\,[Cl^-]^3\,[Br^-]}{[AgCl_3Br^{-3}]} = K_{31}$$

Le premier chiffre en indice de K indique le nombre d'atomes de chlore dans l'ion complexe et le second chiffre le nombre d'atomes de brome.

Le coefficient d'activité d'un ion complexe est inconnu. Nous avons admis en première approximation qu'il est proportionnel au coefficient d'activité des ions halogénures. Pour le calcul des constantes de dissociation, nous avons pris arbitrairement la valeur 1 comme facteur de proportionnalité.

A 25° C, nous avons calculé K_{13} et K_{31} pour les huit séries de mélanges étudiés. Les valeurs obtenues sont rassemblées dans le Tableau II. On voit que ces valeurs sont pratiquement indépendantes de la série étudiée. En moyenne on a

$$K_{13} = 3{,}3_2\,10^{-10} \quad \text{et} \quad K_{31} = 1{,}2_2\,10^{-8}$$

TABLEAU II

Série étudiée	Log K_{13}	Log K_{31}
I	$\overline{10}$,56	$\bar{8}$,085
II.........	$\overline{10}$,51	non mesurable
III.........	$\overline{10}$,43	—
IV	$\overline{10}$,54	—
V.	$\overline{10}$,50	$\bar{8}$,096
VI	$\overline{10}$,50	$\bar{8}$,070
VII	$\overline{10}$,57	$\bar{8}$,094
VIII	$\overline{10}$,56	$\bar{8}$,095
Moyenne...	$\overline{10}$,52	$\bar{8}$,088

Solubilité du chlorure et du bromure d'argent dans une solution mixte de chlorure et de bromure de potassium.

Bien que les solutions mixtes de chlorure et de bromure de potassium soient capables de dissoudre les halogénures d'argent correspondant, la solubilité est cependant assez faible pour que l'apport d'ions halogénure provenant du sel d'argent soit très petite devant la concentration de ces mêmes ions dans la solution initiale.

Pour les cas les plus défavorables, cet apport est inférieur à 0,4 %.

Dans ces conditions, les solubilités du bromure d'argent et du chlorure d'argent dans une solution mixte de chlorure et de bromure alcalins sont identiques. A fortiori, tous les sels d'argent plus solubles que le bromure ou le chlorure d'argent (et en particulier le nitrate d'argent) sont dissous en quantité moléculaire égale à celle du bromure d'argent.

On peut donc considérer que le début de précipitation lors de l'addition de nitrate d'argent à une solution d'un mélange de bromure et de chlorure de potassium correspond à la saturation en bromure ou en chlorure d'argent de la solution.

D'autre part, connaissant les constantes de dissociation de tous les complexes susceptibles de se former, ainsi que le produit de solubilité du bromure d'argent à la même température, il est possible de déterminer théoriquement les solubilités.

En comparant les valeurs expérimentales et calculées, on constate toujours un bon accord, ce qui confirme le rôle joué par les complexes mixtes dans la solubilité des sels d'argent.

Quelques résultats de solubilité sont donnés dans le Tableau III à double entrée. Toutes les concentrations de ce tableau sont exprimées en molécules-grammes par litre de solution.

Conclusion.

Nous avons apporté la preuve que, lors de l'addition d'un sel d'argent à une solution mixte de chlorure et de bromure de potassium, il se forme en solution, deux ions complexes mixtes argenti-chlorobromure : $AgClBr_3{}^{-3}$ et $AgCl_3Br^{-3}$. L'existence de ces ions mixtes explique quantitativement l'augmenta-

TABLEAU III

Température : 25 °C

Concentration du bromure de potassium	Concentration du chlorure de potassium : 0	0,1	0,5	1,0	2,0	3,5
0		3,2 10^{-6}	3,2 10^{-5}	1,2 10^{-4}	7,1 10^{-4}	4,2 10^{-3}
0,1	2,7 10^{-6}			3,0 10^{-5}		8,8 10^{-4}
0,2	1,4 10^{-5}		3,3 10^{-5}	5,0 10^{-5}	2,0 10^{-4}	1,0 10^{-3}
0,5	7,0 10^{-5}		1,55 10^{-4}	2,0 10^{-4}	4,0 10^{-4}	1,6 10^{-}
1,0	4,0 10^{-4}	4,15 10^{-4}	7,0 10^{-4}	1,1 10^{-3}		
2,0	3,3 10^{-3}	3,3 10^{-3}	4,7 10^{-3}			
3,0	1,5 10^{-2}		1,6 10^{-3}	1,8 10^{-2}		

tion de la solubilité d'un sel d'argent par rapport à celle que l'on peut prévoir d'après la présence unique de complexes simples.

La dissolution du bromure d'argent (ou du chlorure d'argent) dans une solution d'un mélange de chlorure et de bromure de potassium est donc le résultat de nombreuses réactions chimiques.

Pour une concentration totale en sels alcalins supérieure à 0,1 M, la solubilité est due pour une grande part à la formation de complexes simples et mixtes Pour les plus faibles concentrations l'argent en solution existe principalement sous la forme d'ions argent libres et de molécules non dissociées de BrAg et ClAg. Ces résultats peuvent aider à comprendre le rôle joué par la solution lors du vieillissement d'un précipité en présence de sa solution mère.

BIBLIOGRAPHIE

(1) H. Chateau et J. Pouradier. — *Sci. Indust. Phot.* [2], 1952, **23**, 225.

(2) J. Pouradier, A. M. Venet et H. Chateau. — *Jl. Chim. Phys.*, 1954, **51**, 375.

(3) H. Chateau et B. Hervier. — *Communications au Congrès Internat. de Chim. anal.* Lisbonne, 1956.

(4) A. Sasai, T. Kawabe et H. Iijima. — *Sci. Indust. Phot.*, [2], 1954, **25**, 368, d'après *J. Soc. Sci. Phot. Japan.*, 1953, **16**, 48.

(5) H. Chateau et J. Pouradier. — *Sci. Indust. Phot.*, [2], 1954, **25**, 3.

(6) H. Chateau. — *Thèse Conservatoire des Arts et Métiers*, 1955.

(7) H. Chateau et J. Pouradier. — *Sci. Indust. Phot.*, [2], 1953, **24**, 129.

(8) R. A. Robinson et R. H. Stokes. — *Trans. Faraday Soc.*, 1949, **45**, 612.

N° 38. — L'INTERACTION DE CONFIGURATION COMME MÉTHODE DE CALCUL DES ORBITALES MOLÉCULAIRES SELF-CONSISTENTES

III. — États électroniques de quelques hydrocarbures radicalaires : l'allyle, le pentadiènyle et le benzyle.

par Hélène BRION et Roland LEFEBVRE

[*Centre de Chimie Théorique de France*, 155, *rue de Sèvres, Paris* (15e).]

et Carl MOSER

[*Laboratoire Pasteur de l'Institut du Radium*, 11, *rue Pierre-Curie, Paris* (5e).]

(*Manuscrit reçu le* 20.2.57.)

SOMMAIRE

Les états électroniques des radicaux allyle, pentadiènyle et benzyle sont étudiés par la méthode de détermination d'orbitales self-consistentes formulée dans la partie II. L'accent est mis sur le fait que des orbitales moléculaires approximativement self-consistentes peuvent fournir une description satisfaisante du spectre électronique si elles obéissent à certaines conditions établies pour les orbitales self-consistentes.

I. — Introduction.

Un certain nombre de mesures concernant les spectres d'absorption ([1]) et d'émission ([2]) d'hydrocarbures radicalaires non saturés ont été faites récemment, et il est probable que celles-ci deviendront de plus en plus nombreuses dans un futur assez rapproché. Il est important, en conséquence, d'avoir une méthode à la fois simple et satisfaisante pour la prédiction de la position et de l'intensité relative des bandes d'absorption et d'émission les plus importantes.

Outre un certain nombre de calculs empiriques concernant ces molécules ([3]), de nombreux articles y ont été consacrés récemment, avec introduction explicite de l'interaction électronique. Chalvet et Daudel ([4]) ainsi que Moffitt ([5]) ont étudié l'allyle comme un système à trois électrons par la méthode d'interaction de configuration, et Lefkovits, Fain et Matsen ([6]) ont fait un calcul semblable par la méthode des formules de valence (mésomérie). Berthier ([7]) et Pople et Nesbet ([8]) ont proposé de représenter l'état fondamental des radicaux par une fonction d'onde construite sur un seul déterminant en utilisant autant d'orbitales différentes qu'il y a d'électrons. Longuet-Higgins et Pople ([9]) ont également utilisé un seul déterminant pour l'état fondamental, mais en conservant l'idée de couches complètes, à l'exception d'une orbitale simplement occupée. Ils ont déterminé des orbitales rendant approximativement minima l'énergie associée à cette fonction.

Les méthodes utilisant un grand nombre de déterminants ([4, 5, 6]), présentent le désavantage : 1) d'être relativement difficile à étendre à des molécules possédant un grand nombre d'électrons; 2) de ne pas permettre une interprétation simple des transitions électroniques. Celle de Berthier ([7]) et Pople et Nesbet ([8]) ne fournit pas des états correctement caractérisés du point de vue spectroscopique. Longuet-Higgins et Pople ([9]) et Bingel ([10]) ont montré comment, en partant des mêmes types de fonctions d'onde que celles utilisées en théorie de Hückel et en introduisant l'interaction électronique à la façon de Pariser et Parr ([11]), on peut caractériser les transitions électroniques des hydrocarbures radicalaires conjugués d'une façon qui semble en bon accord avec les rares mesures déjà effectuées.

C'est seulement cette dernière façon de faire qui sera examinée ici. Longuet-Higgins et Pople ([9]) ont utilisé des orbitales moléculaires solutions d'équations qui diffèrent quelque peu des équations du champ self-consistent pour la fonction d'onde considérée, et Bingel ([10]) a utilisé les orbitales de Hückel.

Les orbitales moléculaires seront déterminées ici

par la méthode présentée dans la partie II (13) c'est-à-dire correspondant effectivement au minimum de l'énergie de l'état fondamental.

Après présentation des résultats obtenus respectivement pour l'allyle, le pentadiènyle et le benzyle, une comparaison sera faite entre ces résultats et ceux obtenus dans les articles de LONGUET-HIGGINS et POPLE (9) et BINGEL (10), afin de déterminer si l'utilisation des orbitales self-consistentes entraîne des modifications notables.

II. — Résultats.

Rappelons brièvement la méthode de calcul utilisée, en prenant le pentadiènyle comme exemple. Ce composé est traité comme un corps à 5 électrons avec la géométrie de la figure 1.

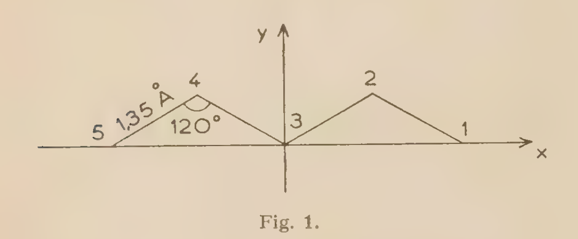


Fig. 1.

A partir des cinq orbitales atomiques $2p\pi$, il est possible de former trois combinaisons symétriques vis-à-vis de la réflexion dans un plan perpendiculaire à celui de la molécule et contenant l'axe *oy* et deux orbitales antisymétriques vis-à-vis de cette réflexion. Par analogie avec la théorie de Hückel appliquée à ce même composé, on peut s'attendre à avoir dans l'état fondamental une orbitale symétrique (soit Φ_1) et une orbitale antisymétrique (soit Φ_2) chacune doublement occupée et une orbitale symétrique (Φ_0) comme orbitale simplement occupée. La fonction d'onde totale peut être écrite (voir partie II pour les notations) :

$$^2\Psi_0 = |\Phi_1\bar{\Phi}_1\Phi_2\bar{\Phi}_2\Phi_0|$$

On a, en outre, une orbitale antisymétrique ($\Phi_{2'}$) et une orbitale symétrique ($\Phi_{1'}$) inoccupées. Les orbitales rendant minima l'énergie associée à $^2\Psi_0$ obéissent respectivement aux équations suivantes (*) :

$$\left\{H^c + (2J_1 - K_1) + (2J_2 - K_2) + \frac{1}{2}(2J_0 - K_0)\right\}\Phi_1 = \varepsilon_1\Phi_1 + \varepsilon_{21}\Phi_2 + \varepsilon_{01}\Phi_0$$

$$\left\{H^c + (2J_1 - K_1) + (2J_2 - K_2) + \frac{1}{2}(2J_0 - K_0)\right\}\Phi_2 = \varepsilon_{12}\Phi_1 + \varepsilon_2\Phi_2 + \varepsilon_{02}\Phi_0$$

$$\{H^c + (2J_1 - K_1) + (2J_2 - K_2)\}\Phi_0 = 2\varepsilon_{10}\Phi_1 + 2\varepsilon_{20}\Phi_2 + \bar{\varepsilon}_0\Phi_0$$

Le calcul de ces orbitales se fait par itérations successives à partir d'une suite approchée (dans le cas présent, les orbitales de Hückel sont utilisées par suite de la facilité de leur calcul). L'utilisation de la méthode de PARISER et PARR (11) entraîne un certain nombre de simplifications. On remarque d'abord que l'orbitale antisymétrique doublement occupée de la théorie de Hückel est une orbitale self-consistente. En effet, la seule transformation qu'elle pourrait subir est de la forme :

$$\Phi_2 + C_{22'}\Phi_{2'}$$

et les coefficients $C_{kk'}$ sont nécessairement nuls (partie II). Φ_1 et Φ_0 peuvent être respectivement modifiées comme suit :

$$\Phi_1 \rightarrow \Phi_1 + C_{10}\Phi_0$$
$$\Phi_0 \rightarrow \Phi_0 + C_{01}\Phi_1 + C_{01'}\Phi_{1'}$$

avec en outre :

$$C_{01} = -C_{10} \qquad \text{et} \qquad C_{01} = C_{01'}.$$

Il y a un seul coefficient à déterminer (par exemple C_{10}) et celui-ci est lié approximativement au coefficient intervenant dans la fonction d'interaction de configuration :

$$^2\Psi_0 + (\lambda/\sqrt{2})\,[^2\Psi_1^{1,0} - {^2\Psi_1^{0,1'}}]$$

par la relation :

$$C_{10} = \lambda/\sqrt{2}$$

Les fonctions monoexcitées

$$^2\Psi_1^{1,0} \qquad \text{et} \qquad ^2\Psi_1^{0,1'}$$

ont respectivement la forme :

$$^2\Psi_1^{1,0} = |\Phi_1\bar{\Phi}_0\Phi_2\bar{\Phi}_2\Phi_0|$$
$$^2\Psi_1^{0,1'} = |\Phi_1\bar{\Phi}_1\Phi_2\bar{\Phi}_2\Phi_{1'}|$$

La fonction

$$2^{-\frac{1}{2}}\,[^2\Psi_1^{1,0} - {^2\Psi_1^{0,1'}}]$$

correspond à une énergie (calculée en prenant pour origine celle de la configuration fondamentale) :

$$\varepsilon_{1'} - \bar{\varepsilon}_0 - J_{01} - \frac{1}{2}K_{01}$$

(*) Ces orbitales moléculaires n'obéissent pas à proprement parler à ces équations, mais aux équations matricielles qui résultent de l'utilisation d'une base finie pour les représenter. La dérivation de ces dernières équations peut se faire par la méthode utilisée par ROOTHAAN pour le cas à couches complètes (*Rev. Mod. Phys.*, 1951, 69, 23).

L'élément de matrice traduisant l'interaction entre ${}^2\Psi_0$ et cette fonction est :

$$\int {}^2\Psi_0 H 2^{-\frac{1}{2}} [{}^2\Psi_1^{1,0} - {}^2\Psi^{0,1'}]\, d\tau = -\sqrt{2}\,\varepsilon_{01} - (1/\sqrt{2})\,\zeta^{00}_{01},$$

Pour évaluer les diverses intégrales moléculaires, il reste à donner des valeurs aux intégrales atomiques coulombiennes. Celles-ci ont été calculées suivant la méthode de PARISER et PARR (11) et trouvées égales (en eV) à :

$$\gamma_{11} = 10{,}53 \qquad \gamma_{14} = 3{,}89$$
$$\gamma_{12} = 7{,}58 \qquad \gamma_{15} = 3{,}01$$
$$\gamma_{13} = 5{,}57$$

En outre,

$$\beta^c = -2{,}92$$

En partant des orbitales de Hückel, on obtient ainsi $\lambda = -0{,}0483$ ce qui donne après réorganisation pour avoir une suite orthonormée les coefficients indiqués dans la table I (1re itération). La table contient aussi les orbitales qui ne peuvent plus être modifiées par suite de l'annulation de l'interaction entre la configuration fondamentale et les configurations monoexcitées, c'est-à-dire les orbitales self-consistentes.

La méthode utilisée par LONGUET-HIGGINS et POPLE (9) consiste à rechercher les solutions de l'équation :

$$\left\{H^c + (2J_1 - K_1) + (2J_2 - K_2) + \frac{1}{2}(2J_0 - K_0)\right\}\Phi_i = \varepsilon_i \Phi_i$$

Les tables I et II donnent pour le pentadienyle et le benzyle les coefficients obtenus respectivement par la méthode de Hückel celle de LONGUET-HIGGINS et POPLE et celle utilisée ici, les tables IV et V donnent les ordres de liaison et les valences libres (*) pour chacune des trois méthodes.

Une table comparative n'est pas nécessaire dans le cas de l'allyle, puisque les orbitales sont les mêmes dans les trois cas. Elles sont entièrement déterminées par la symétrie, les conditions d'orthogonalité et la relation qui doit exister entre orbitales occupées et inoccupées. En outre, à cause de cette dernière relation, les tables ne contiennent les coefficients que pour les orbitales occupées; ceux des orbitales inoccupées s'obtiennent toujours de la même façon qu'en théorie de Hückel; les atomes étant divisés en deux suites alternantes, les coefficients sont les mêmes sur la suite ayant le plus grand nombre d'atomes, et diffèrent par le signe sur les autres.

TABLEAU I

Orbitales moléculaires du pentadiènyle.

(H = Hückel, 1 = après 1re itération, L = Longuet-Higgins et Pople, S = self-consistent).

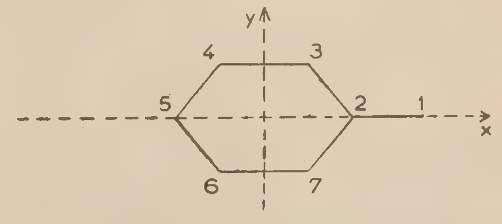
	Φ_1^H	Φ_1^1	Φ_1^L	Φ_1^S	Φ_2	Φ_0^H	Φ_0^1	Φ_0^L	Φ_0^S
1	0,2886	0,3166	0,3093	0,3347	0,5	0,5774	0,5495	0,5556	0,5252
2	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0	0	0	0
3	0,5774	0,5495	0,5556	0,5252	0	— 0,5774	— 0,6331	— 0,6185	— 0,6696
4	0,5	0,5	0,5	0,5	— 0,5	0	0	0	0
5	0,2886	0,3166	0,3093	0,3347	— 0,5	0,5774	0,5495	0,5556	0,5252

TABLEAU II

Orbitales moléculaires du benzyle.

	Φ_1^H	Φ_1^L	Φ_1^S	Φ_2^H	Φ_2^L	Φ_2^S	Φ_3	Φ_0^H	Φ_0^L	Φ_0^S
1	0,2261	0,2383	0,1882	0,4039	0,4144	0,2811	0	0,7559	0,7366	0,8784
2	0,4849	0,4798	0,4728	0,5146	0,5196	0,5257	0	0	0	0
3	0,4027	0,3999	0,4126	0,1283	0,1172	0,1881	0,5	— 0,3780	— 0,3909	— 0,2973
4	0,3638	0,3673	0,3717	— 0,3428	— 0,3391	— 0,3342	0,5	0	0	0
5	0,3531	0,3511	0,3518	— 0,5513	— 0,5484	— 0,5917	0	0,3780	0,3896	0,2282
6	0,3638	0,3673	0,3717	— 0,3428	— 0,3391	— 0,3342	— 0,5	0	0	0
7	0,4027	0,3999	0,4126	0,1283	0,1172	0,1881	— 0,5	— 0,3780	— 0,3909	— 0,2973

Pour le benzyle, la numérotation adoptée est la suivante :



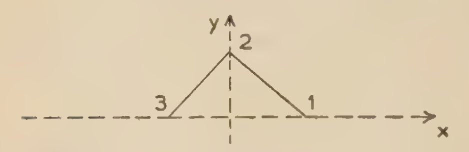
(*) Calculées suivant la formule $N_{max.} - \sum_j P_{ij}$ avec $N_{max.} = 4{,}732$.

Les longueurs de liaison sont toutes prises égales à 1,39 Å et les angles égaux à 120°. Les intégrales atomiques coulombiennes ont été trouvées comme suit [11] (en eV) :

$$\gamma_{11} = 10{,}53 \qquad \gamma_{14} = 3{,}79$$
$$\gamma_{12} = 7{,}30 \qquad \gamma_{15} = 3{,}38$$
$$\gamma_{13} = 5{,}46 \qquad \gamma_{25} = 4{,}90$$

Et $\beta^c = -2{,}39$.

Pour l'allyle, les atomes étant numérotés :



les longueurs des deux liaisons étant prises égales à 1,35 Å et l'angle égal à 120°, les deux orbitales occupées (les mêmes quelle que soit la méthode) sont :

$$\Phi_1 = 0{,}5(\chi_1 + \chi_3) + 0{,}7071\,\chi_2$$
$$\Phi_0 = 0{,}7071\,(\chi_1 - \chi_3)$$

L'ordre de liaison 1-2 vaut 0,707 et les indices de valence libre sur les atomes 1 et 2 valent respectivement : 1,025 et 0,318.

On remarque que l'orbitale self-consistente simplement occupée, comme dans la théorie de Hückel, n'a de coefficients non nuls que sur certains atomes, par exemple 1, 3, 5 dans le cas du pentadienyle. Cela vient de ce que la correction apportée à chaque itération à Φ_0 est toujours de la forme :

$$C_{01}\Phi_1 + C_{01'}\Phi_{1'} = C_{01}(\Phi_1 + \Phi_{1'})$$

et une telle combinaison n'a de termes non nuls que sur les atomes 1, 3 et 5.

TABLEAU III

Indices de liaison.

Liaison	H	L	S
Benzyle			
1 — 2	0,635	0,659	0,473
2 — 3	0,523	0,505	0,588
3 — 4	0,705	0,714	0,681
4 — 5	0,635	0,630	0,657
Pentadiènyle			
1 — 2	0,789	0,835	0,809
2 — 3	0,577	0,525	0,557

Discussion.

a) *Comparaison des orbitales moléculaires.*

On note sur les tables I et II que les orbitales de Longuet-Higgins et Pople sont toujours proches des orbitales de Hückel. Ceci est naturel dans la mesure où les orbitales de Longuet-Higgins et Pople satisfont à une équation qui ressemble beaucoup à celle de la théorie de Hückel. On cherche les fonctions propres d'un opérateur unique et les éléments de matrice de cet opérateur entre orbitales atomiques voisines ne diffèrent pas beaucoup d'une liaison à une autre. Les autres éléments sont soit nuls, soit petits. En outre, dans le cas du benzyle, il arrive que les coefficients des orbitales de Longuet-Higgins et Pople soient plus éloignés de ceux des orbitales self-consistentes que ne le sont les coefficients des orbitales de Hückel.

Ces résultats indiquent deux voies possibles pour introduire explicitement l'intéraction électronique dans de telles molécules.

1) On utilise des orbitales déterminées empiriquement, mais les diverses grandeurs sont calculées par des formules explicites.

2) Ces orbitales elles-mêmes sont déterminées par un procédé explicite et la méthode self-consistente n'introduit pas des complications telles que l'on ait à rechercher un procédé différent.

b) *Comparaison des grandeurs obtenues.*

La table IV montre que les indices de valence libre ne diffèrent pas essentiellement dans les trois cas. Comme attendu, l'atome terminal du benzyle a toujours un très fort indice et les orbitales déterminées par une méthode explicite n'apportent rien de nouveau de ce sujet. Par contre, en ce qui concerne les indices de liaison (table III) il est à remarquer que l'indice de la liaison 1-2 du benzyle est nettement plus faible dans la méthode self-consistente que dans les autres méthodes. Il en résulte que cette liaison pourrait être plus longue que toute autre liaison dans le cycle.

TABLEAU IV

Indices de valence libre.

	Pentadiènyle				Benzyle		
	H	L	S		H	L	S
1	0,943	0,897	0,923	1	1,10	1,07	1,26
2	0,366	0,373	0,366	2	0,054	0,063	0,083
3	0,578	0,682	0,618	3	0,504	0,513	0,463
				4	0,392	0,388	0,394
				5	0,462	0,472	0,418

La comparaison entre les énergies d'excitation obtenues à partir des trois différentes suites d'orbitales sera faite sur la base de la théorie développée par Longuet-Higgins et Pople [9]. Rappelons l'essentiel de cette théorie : Φ_m, Φ_o, $\Phi_{m'}$, désignant successivement l'orbitale doublement occupée la plus haute, l'orbitale simplement occupée et l'orbi-

tale inoccupée la plus basse, les deux monoexcitations $\Phi_m \rightarrow \Phi_0$ et $\Phi_0 \rightarrow \Phi_{m'}$, sont dégénérées si les orbitales possèdent les propriétés signalées plus haut. Les fonctions correspondant à ces monoexcitations sont ainsi mélangées à poids égaux, avec ce résultat que la transition entre l'état fondamental et l'état le plus bas résultant de cette interaction de configuration limitée a une intensité nulle en première approximation et l'autre transition une intensité assez forte. En addition, la monoexcitation $\Phi_m \rightarrow \Phi_{m'}$, produit un état excité doublet et un état excité quadruplet. Cette caractéristisation est essentiellement la même que celle proposée antérieurement par DEWAR et LONGUET-HIGGINS ([12]) en partant de la méthode de Hückel modifiée pour tenir compte jusqu'à un certain point de l'intéraction électronique. Une telle théorie est possible avec chacune des suites d'orbitales présentées ci-dessus. Les valeurs des énergies d'excitation dans chaque cas sont données dans la table V avec la notation correspondante utilisée ici et dans l'article de LONGUET-HIGGINS et POPLE.

La confrontation entre ces résultats et les mesures expérimentales ne peut se faire que dans le cas du benzyle. Comme l'a montré BINGEL ([10]), qui a utilisé les orbitales de Hückel, il y a un assez bon accord avec les résultats obtenus par SHULER et REINEBECK ([14]) et PORTER et NORMAN ([1]) qui trouvent respectivement une bande d'émission faible correspondant à une énergie d'excitation de 2,79 *e*V et une bande d'absorption beaucoup plus intense correspondant à 3,95 *e*V. Les résultats avec les orbitales de LONGUET-HIGGINS et POPLE sont sensiblement les mêmes qu'avec les orbitales de Hückel. Les orbitales self-consistentes donnent un moins bon accord quantitatif, mais les conclusions qualitatives quant à l'ordre des transitions doublets-doublets et leur intensité relative sont les mêmes par les trois méthodes. Dans la mesure où l'on doit rechercher cet accord qualitatif entre théorie et expérience, plutôt qu'un accord quantitatif qui est, en général, très difficile à obtenir en vue des approximations faites, les orbitales de Hückel semblent ici être tout à fait convenables. Il faut, bien entendu, faire avec ces orbitales un calcul entièrement explicite.

Ce succès des orbitales de Hückel provient évidemment du fait qu'elles sont des approximations raisonnables des orbitales moléculaires vraiment self-consistentes. On doit remarquer cependant que cela n'est pas suffisant : pour qu'une suite d'orbitales fournisse la même description qualitative que celle donnée par les orbitales self-consistentes qui résultent des approximations faites ici, il faut en outre que ces orbitales soient strictement liées par paires comme le sont les orbitales self-consistentes.

TABLEAU V

Energies d'excitations pour le pentadiènyle et le benzyle.

Pentadiènyle		H	L	S
Présente notation	Notation de L-H. et P.			
$2^{-\frac{1}{2}}[{}^2\Psi_1^{2,0} + {}^2\Psi_1^{0,2'}]$	$2^{-\frac{1}{2}}[{}^2\chi_1 + {}^2\chi_2]$	1,83	2,03	2,30
$2^{-\frac{1}{2}}[{}^2\Psi_1^{2,0} - {}^2\Psi_1^{0,2'}]$	$2^{-\frac{1}{2}}[{}^2\chi_1 - {}^2\chi_2]$	4,33	4,36	4,37
${}^2\Psi_1^{2,2'}$	${}^2\chi_3$	6,09	6,34	6,60
${}^4\Psi_1^{2,2'}$	${}^4\chi_3$	3,06	3,32	3,79
Benzyle		**H**	**L**	**S**
$2^{-\frac{1}{2}}[{}^2\Psi_1^{3,0} + {}^2\Psi_1^{0,3'}]$	$2^{-\frac{1}{2}}[{}^2\chi_1 + {}^2\chi_2]$	3,47	3,35	4,60
$2^{-\frac{1}{2}}[{}^2\Psi_1^{3,0} - {}^2\Psi_1^{0,3'}]$	$2^{-\frac{1}{2}}[{}^2\chi_1 - {}^2\chi_2]$	4,21	4,11	5,05
${}^2\Psi_1^{3,3'}$	${}^2\chi_3$	6,22	6,24	6,16
${}^4\Psi_1^{3,3'}$	${}^4\chi_3$	3,96	3,96	4,04

Appendice.

Au cours de ce travail, le problème de la représentation de l'état fondamental de l'allyle a été l'objet d'une étude particulière. Le fait que cette molécule peut être traitée comme un système de trois électrons permet de tester diverses approximations.

Trois fonctions d'onde possible sont successivement considérées.

1) Une fonction d'onde du type : une couche complète et une orbitale simplement occupée :

$$^2\Psi_0 = |\Phi_1\bar{\Phi}_1\Phi_0| \quad (1)$$

Comme signalé ci-dessus, avec les hypothèses de PARISER et PARR, les orbitales self-consistentes pour cette fonction sont les orbitales de Hückel. L'énergie totale obtenue est (en *e*V) :

$$E_T = 3\,W_{2p} - 32{,}39$$

2) Une fonction du type de celles proposées par Berthier (7) et Pople et Nesbet (8), c'est-à-dire :

$$\Psi_0 = |\Phi_1 \bar{\Phi}_{1'} \Phi_0| \qquad (2)$$

L'orbitale Φ_0 devant être antisymétrique est l'orbitale de Hückel antisymétrique Φ_0^H. Les meilleures orbitales Φ_1 et $\Phi_{1'}$ sont, exprimées en fonction de Φ_1^H et $\Phi_{1'}^H$, orbitales de Hückel symétriques occupée et inoccupée :

$$\Phi_1 = 0{,}9954\ \Phi_1{}^H + 0{,}0971\ \Phi_{1'}{}^H$$
$$\Phi_{1'} = 0{,}9954\ \Phi_1{}^H - 0{,}0971\ \Phi_{1'}{}^H$$

On remarque : *a*) que les deux orbitales diffèrent assez peu. En conséquence, la fonction (2) contient un doublet comme terme principal, plus une correction n'appartenant pas à cette multiplicité; *b*) que les deux orbitales sont alternantes dans le sens de Löwdin (15). L'énergie totale associée à (2) est :

$$E_T = 3\ W_{2p} - 32{,}51$$

L'énergie est plus basse que celle associée à (1) : la flexibilité additionnelle provient pour une part d'un mélange de fonctions de multiplicités différentes.

3) Une fonction du type de celles proposées par Löwdin (16) c'est-à-dire un électron par orbitale, mais correcte du point de vue dégénérescence de spin.

Dans le cas présent, il est naturel de prendre :

$$^2\Psi = \frac{1}{\sqrt{2(1+S^2)}}\left[|\Phi_1\bar{\Phi}_{1'}\Phi_0| - |\bar{\Phi}_1\Phi_{1'}\Phi_0|\right] \qquad (3)$$

Les deux orbitales Φ_1 et $\Phi_{1'}$ n'étant pas orthogonales, la normalisation introduit la quantité $S = \int \Phi_1\Phi_{1'}\, d\tau$. L'orbitale Φ_0 est l'orbitale antisymétrique déjà rencontrée. Les meilleures orbitales, correspondant à cette fonction, ont été déterminées par une extension de la méthode utilisée dans cet article : des itérations successives déterminent les corrections à apporter aux orbitales pour annuler progressivement les quantités qui expriment la variation au premier ordre de l'énergie totale.

Ces orbitales sont, exprimées en fonction des orbitales de Hückel :

$$\Phi_1 = 0{,}9612\ \Phi_1{}^H + 0{,}2759\ \Phi_{1'}{}^H$$
$$\Phi_{1'} = 0{,}9612\ \Phi_1{}^H - 0{,}2759\ \Phi_{1'}{}^H$$

Là encore, les meilleures orbitales sont alternantes. L'énergie totale est :

$$E_T = 3W_{2p} - 32{,}47$$

L'amélioration est assez faible comparée avec l'énergie obtenue à partir de la fonction (1). Ceci est à relier avec le fait qu'en méthode de Pariser et Parr, l'énergie de corrélation est beaucoup plus faible qu'en méthode non-empirique. Le calcul avec interaction de configuration confirme ce fait :

$$E_T = 3W_{2p} - 32{,}74\ .$$

Il est à noter que déjà la fonction (2) décompose la couche complète de la fonction (1) dans le sens correct, comme le montre la comparaison entre les orbitales de (2) et celles de (3). On peut suggérer, en conséquence, qu'un procédé possible du point de vue caractérisation par l'opérateur de spin S^2, consiste à calculer les orbitales à partir de (2), mais à former ensuite la fonction (3) avec ces orbitales.

Les auteurs sont heureux de remercier ici M. R. Daudel, pour d'intéressantes discussions sur cet article.

L'un de nous (C.M.M.) est redevable d'une bourse de recherches au « U. S. Public Health Service ».

BIBLIOGRAPHIE

(1) Porter and Norman. — *Nature*, 1954, **174**, 508.
Porter and Wright. — *Trans. Far. Soc.*, 1955, **51**, 1469.
(2) Schuler and Michel. — *Z. Naturf.*, 1955, **109**, 459.
(3) Voir, par exemple : Longuet-Higgins, *J. chem. Phys.*, 1950, **18**, 265.
(4) Chalvet et Daudel. — *Journ. chim. phys.*, 1952, **49**, 689.
(5) Moffitt. — *Proc. Roy. Soc.*, 1953 A. **218**, 486.
(6) Lefkovits, Fain et Matsen. — *J. chem. Phys.*, 1955, **23**, 1691.
(7) Berthier. — *J. chim. Phys.*, 1954, **51**, 363.
(8) Pople et Nesbet. — *J. chem. Phys.*, 1954, **22**, 571.
(9) Longuet-Higgins. et Pople. — *Proc. Phys. Soc.*, 1955, **68**, 591.
(10) Bingel. — *Z. fur. Naturf.*, 1955, **10** a, 462.
(11) Pariser et Parr. — *J. chem. Phys.*, 1953, **21**, 466.
(12) Dewar et Longuet-Higgins. — *Proc. Phys. Soc.*, 1954, **A 67**, 795.
(13) Lefebvre. — *Journ. chim. Phys.*, **54**, 168, 1957.
(14) Schuler et Reinebeck. — *Z. fur Naturf.*, 1954, **6** a, 100.
(15) Löwdin. — *Rep. Nikko Sym. Mol. Phys.*, 1954, 113.
(16) Löwdin. — *Phys. Rev.*; 1955, **97**, 1509.

N° 39. — LES MÉTHODES DE RELAXATION EN CINÉTIQUE ÉLECTROCHIMIQUE (*)

par Paul DELAHAY

[*Louisiana State University, Baton Rouge, U.S.A.*]

(*Manuscrit reçu le* 7.3.57).

SOMMAIRE

Après quelques mots d'introduction traitant de la définition des paramètres cinétiques pour réactions électrochimiques, l'auteur discute les trois méthodes de relaxation qui ont été mises au point jusqu'à présent pour l'étude des réactions électrochimiques rapides : la méthode potentiostatique ou à potentiel contrôlé, la méthode galvanostatique ou à courant contrôlé, et l'électrolyse avec tension alternative superposée.

On discute également les processus d'électrode qui comportent une réaction purement chimique précédant la réaction électrochimique. La méthode à courant contrôlé est particulièrement utile dans l'étude de tels processus d'électrode. L'auteur passe en revue les applications de cette méthode à la cinétique de dissociation des acides faibles et à la décharge de certains complexes métalliques.

L'influence de l'adsorption de substances étrangères sur les réactions d'électrode est discutée dans la dernière partie de l'exposé, particulièrement du point de vue de la cinétique d'adsorption.

INTRODUCTION

Tout comme en cinétique chimique on peut distinguer trois grands problèmes dans la cinétique des réactions d'électrode : (1) définition de paramètres cinétiques, (2) leur mesure et (3) leur interprétation sur la base de concepts moléculaires et fondamentaux. Nous discuterons certains aspects de ces trois problèmes, en particulier pour les réactions d'électrode trop rapides pour être étudiées par les méthodes classiques de la cinétique électrochimique. Nous passerons également en revue quelques idées nouvelles sur l'effet de l'adsorption de substances étrangères sur les réactions d'électrode.

La définition de paramètres cinétiques pour les réactions d'électrode est un problème classique que nous ne discuterons que très brièvement. Nos idées fondamentales sont dues aux travaux expérimentaux de Tafel et à leur interprétation développée il a y une trentaine d'années par Butler, Audubert, Erdey-Gruz et Volmer. Ces auteurs établirent les bases de l'interprétation actuelle des courbes courant-potentiel. L'équation de ces courbes a fait l'objet de nombreux travaux théoriques et expérimentaux (voir revues 1-8), mais une seule forme *particulière* de l'équation générale nous suffira ici (9, 10) :

$$i = i_0 \left\{ \begin{array}{l} \dfrac{C_O}{C_O^0} \exp\left[-\dfrac{\alpha n F(E - E_e)}{RT}\right] \\ -\dfrac{C_R}{C_R^0} \exp\left[\dfrac{(1-\alpha) n F(E - E_e)}{RT}\right] \end{array} \right\} \quad (1)$$

avec

$$i_0 = nFk_s C_O^{0(1-\alpha)} C_R^{0\,\alpha} \quad (2)$$

Ces équations correspondent à la réaction d'électrode $O + ne = R$ mettant en jeu des substances solubles en solution ou dans l'électrode (formation d'amalgame). De plus, la réaction d'électrode ne comporte qu'une seule étape déterminant la vitesse de réaction, et cette étape met en jeu n électrons. Les notations sont les suivantes : i, la densité de courant au potentiel E; E^0, le potentiel standard pour la réaction $O + ne = R$ (convention européenne); C^0, les concentrations en l'absence de polarisation de concentration; C, les concentrations à la surface de l'électrode. Les symboles F, R, et T ont leur signification habituelle.

La cinétique de réactions d'électrode obéissant les équations (1) et (2) est caractérisée par le *coefficient de transfert* α et par la *densité de courant d'échange* i_0 ou, alternativement, par α et la constante cinétique k_s au potentiel E^0.

Notons enfin que les équations (1) et (2) ne sont pas applicables à de nombreuses réactions d'électrode plus complexes, particulièrement pour les substances organiques. Des équations plus complexes sont alors nécessaires.

(*) Conférence faite à la Société de Chimie Physique le 11 janvier 1956.

DÉTERMINATION DES PARAMÈTRES i_0, k_s et α.

Les paramètres i_0 (ou k_s) et α sont généralement déterminés dans les conditions expérimentales pour lesquelles l'interprétation des résultats est aussi simple et aussi rigoureuse que possible. Tel est le cas des mesures effectuées sans polarisation de concentration, comme par exemple dans la plupart des études de la surtension d'hydrogène. Les paramètres i_0 et α peuvent alors être directement calculés à partir de diagrammes montrant les variations de la surtension [la différence $E - E_e$ de l'équation (1)] en fonction du logarithme de la densité de courant. Cette méthode classique est encore applicable lorsqu'il y a polarisation de concentration, mais les résultats expérimentaux doivent être corrigés en conséquence. Cette correction est possible, en principe, pour autant que les phénomènes de transport des substances mises en jeu à l'électrode puissent être analysés quantitativement.

Lorsque la réaction électrochimique est rapide (la densité de courant d'échange est suffisamment élevée) les courbes courant-potentiel peuvent être interprétées par l'équation de NERNST après correction des concentrations pour la polarisation de concentration. Dans ces conditions, il n'est pas possible d'obtenir i_0 et α par la méthode classique puisque les courbes courant-potentiel obéissent une équation essentiellement thermodynamique. Les méthodes de relaxation sont alors appliquées.

Dans les méthodes de relaxation, le comportement de l'électrode est suivi pendant un temps relativement court (10^{-5} à 1 s) à la suite d'une modification des conditions d'équilibre (variation du potentiel ou du courant). Trois méthodes de relaxation ont été étudiées jusqu'à présent : (1) méthode à potentiel contrôlé (« potentiel-step method »), (2) méthode à courant contrôlé (« current-step method »), (3) électrolyse avec tension alternative superposée. La mise au point de ces méthodes pendant la dernière décade fut une des contributions majeures à la cinétique électrochimique. Plusieurs revues (4, 11, 12) ont été consacrées à ces méthodes et nous limiterons cet exposé aux idées essentielles.

Méthode potentiostatique ou à potentiel contrôle. (« Potential-Step Method »).

Dans la méthode potentiostatique, le potentiel de l'électrode, qui est à sa valeur d'équilibre avant l'électrolyse, est brusquement changé et le courant résultant de cette perturbation de l'équilibre électrochimique est enregistré au moyen d'un oscilloscope à rayons cathodiques. Cette méthode est directement inspirée de la polarographie et de la théorie des ondes irréversibles pour électrodes à surface plane (SMUTEK EVANS et HUSH, KAMBARA et TACHI, DELAHAY). Toutefois, la méthode potentiostatique ne fut développée que récemment par GERISCHER et VIELSTICH[13] après la mise au point de potentiostats électroniques à réponse très rapide [SCHÖN et STAUBACH ([14])]. L'emploi d'un potentiostat n'est cependant pas essentiel et il suffit de varier la tension appliquée à la cellule d'électrolyse (simple interrupteur ou relai à mercure) comme nous l'avons montré en collaboration avec VIELSTICH ([15]). Le potentiel de l'électrode dans la méthode à tension contrôlée n'est pas constant par suite de variation de la chute ohmique pendant l'électrolyse.

Les paramètres i_0, k_s et α sont calculés à partir de l'équation (1) dans laquelle les concentrations C_0 et C_R à la surface de l'électrode sont maintenant des fonctions du temps. Nous supposerons que la solution n'est pas agitée et que la diffusion des substances O et R est le seul phénomène de transport à considérer. Dès lors, les concentrations C_0 et C_R sont les solutions de l'équation de FICK pour les conditions pendant l'électrolyse. Le courant décroît continuellement par suite de la polarisation de concentration progressive. Au temps zéro, immédiatement après la variation de tension, le courant est entièrement contrôlé par la vitesse de la réaction d'électrode et par la résistance du circuit. L'effet de la polarisation de concentration devient progressivement prédominant et le courant est entièrement contrôlé par la diffusion des substances O et R après un temps suffisamment long.

Pour les surtensions ne dépassant pas quelques millivolts (*) et des temps suffisamment courts on a l'approximation

$$i = \frac{i_0 V}{i_0 R_t + \frac{RT}{nF}} \left(1 - \frac{2\lambda}{\pi^{1/2}} t^{1/2}\right) \qquad (3)$$

avec

$$\lambda \doteq \frac{i_0}{nF} \frac{\frac{RT}{nF}}{i_0 R_t + \frac{RT}{nF}} \left[\frac{1}{D_O^{1/2} C_O^0} + \frac{1}{D_R^{1/2} C_R^0}\right] \qquad (4)$$

Les notations sont les suivantes : V la variation de tension aux bornes de la cellule d'électrolyse, R_t la résistance totale du circuit de la cellule (à l'exclusion du potentiomètre), D_0 et D_R les coefficients de diffusion des substances O et R.

(*) Cette limite est imposée afin de simplifier les calculs. Les exponentielles dans la formule (1) sont développées en séric et seuls les deux premiers termes sont retenus.

Le diagramme des valeurs expérimentales du courant en fonction de $t^{1/2}$ est une droite dont l'intersection à $t = 0$ fournit immédiatement la densité de courant d'échange i_0. Le coefficient de transfert α est obtenu en déterminant i_0 pour différentes concentrations de l'une des substances O ou R, la concentration de l'autre substance étant maintenue constante. Le diagramme de log i_0 en fonction du logarithme de la concentration variable est une droite (fig. 1) dont la pente fournit immédiatement la valeur de α (voir

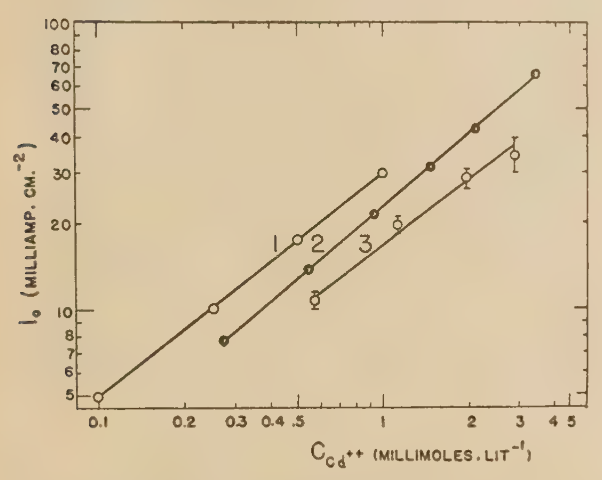


Fig. 1. — Détermination du coefficient de transfert pour la décharge de l'ion Cd^{++} sur amalgame de cadmium en solution 1 molaire en sulfate de sodium à 25° C [15]. Ligne 1, méthode galvanostatique; ligne 2, électrolyse avec tension alternative superposée; ligne 3, méthode potentiostatique (tension contrôlée).

équation 2). Cette méthode de calcul du coefficient de transfert est due à GERISCHER [16] qui fut le premier à l'appliquer à l'électrolyse avec tension alternative superposée.

Méthode galvanostatique ou à courant contrôlé.

(« Current-Step Method »).

Dans la méthode galvanostatique, le courant à travers la cellule d'électrolyse est brusquement varié de zéro à une valeur constante et le potentiel de l'électrode étudiée est enregistré en fonction du temps. Le début de l'électrolyse serait marqué par une brusque variation de potentiel s'il était possible de négliger la charge ou décharge de la couche double. Cette variation de potentiel peut être calculée directement à partir de l'équation (1), les concentrations C_0 et C_R étant égalées à C^0 et C_R. La concentration de la substance utilisée par la réaction décroît à la surface de l'électrode et la surtension augmente en conséquence afin de maintenir la densité de courant à une valeur constante [voir équation (1)]. Il est toutefois nécessaire de tenir compte de la charge ou décharge de la couche double et un saut brusque de potentiel n'est donc pas observé (fig. 2). Le courant effectif d'électrolyse varie pendant l'électrolyse par

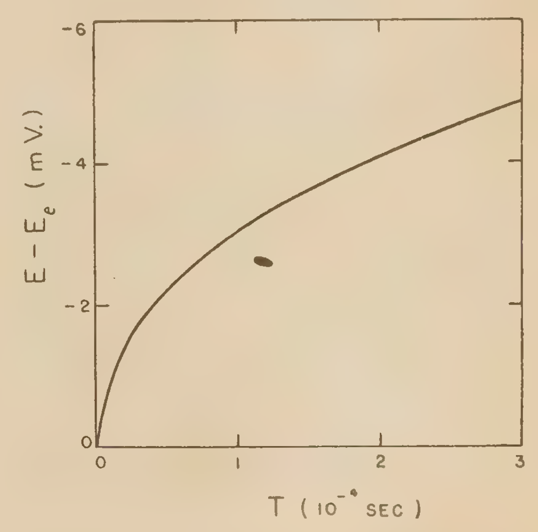


Fig. 2. — Courbe potentiel-temps pour la décharge de l'ion cadmium sur amalgame de cadmium [10] en solution 1 molaire de sulfate de sodium à 25° C.

Densité de courant, $9{,}30 \times 10^{-4}$ amp./cm^{-2},

$C^{\circ}_{Cd^{++}} = 10^{-7}$ mole-cm^{-3}, $C^{\circ}_{Cd} = 4 \times 10^{-4}$ mole/cm^{-3}.

suite de la diminution progressive du courant capacitif. Cette variation de courant effectif complique l'analyse mathématique qui toutefois peut être développée rigoureusement comme nous l'avons montré avec BERZINS [10] (voir réf. 10 pour les travaux antérieurs dans lesquels le courant capacitif est négligé).

On peut montrer que pour les surtensions ne dépassant pas quelques millivolts on a

$$E - E_e = -\frac{RTi}{nF}\left\{\begin{array}{l} \dfrac{2}{\pi^{1/2}nF}\left(\dfrac{1}{C^0_O D_O^{1/2}} + \dfrac{1}{C^0_R D_R^{1/2}}\right) t^{1/2} \\ -\dfrac{RT}{nF}\left[\dfrac{1}{nF}\left(\dfrac{1}{C^0_O D_O^{1/2}} + \dfrac{1}{C^0_R D_R^{1/2}}\right)\right]^2 c \\ +\dfrac{1}{i^0} \end{array}\right\} \quad (5)$$

où c représente la capacité différentielle de la couche double par unité de surface. Le premier temps entre les accolades représente l'effet de la polarisation de concentration et est conséquemment fonction du temps. Les deuxième et troisième termes représentent respectivement l'effet de la charge de la couche double et de la cinétique de la réaction d'électrode. Le courant

d'échange est calculé à partir du diagramme linéaire de $E - E_e$ en fonction de $t^{1/2}$. Le coefficient de transfert α est obtenu à partir du diagramme $\log i_0 - \log C^0$ comme dans la méthode potentiostatique.

Méthode avec tension alternative superposée.

L'électrolyse avec tension alternative superposée ayant une amplitude de quelques millivolts, qui est la mieux connue des méthodes de relaxation, fut mise au point par RANDLES, ERSHLER, GERISCHER et d'autres (voir réf. 12 par exemple). La superposition d'une composante sinusoïdale de quelques millivolts au potentiel d'équilibre de l'électrode étudiée engendre un courant d'électrolyse d'allure sinusoïdale. Ce courant peut être mesuré directement, mais il est préférable de mesurer les caractéristiques de la cellule d'électrolyse avec un pont à courant alternatif. L'électrode se comporte à chaque fréquence comme une combinaison de résistances et capacités. Si l'on utilise le circuit équivalent d'une

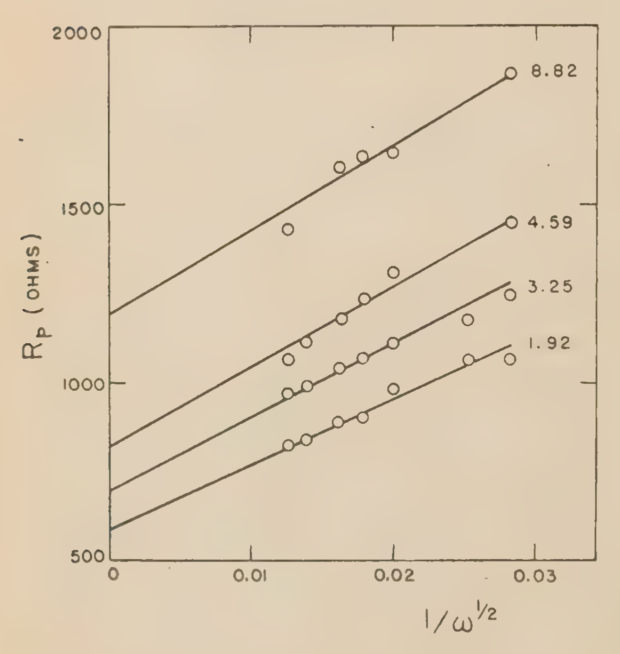


Fig. 3. — Variations de la résistance de polarisation R_p en fonction de $1/\omega^{1/2}$ pour le couple Ti (IV)/Ti (III) à 25° C sur électrode de mercure en solution 1 M en acide tartrique. Concentration : Ti (IV), 2×10^{-3} M; Ti (III), 2×10^{-3} M. Surface d'électrode, $3{,}7 \times 10^{-2}$ cm². Le nombre sur chaque ligne est le temps de chute de l'électrode à goutte de mercure.

capacité C et résistance R_p en série, on a après correction pour la capacité de la couche double et la résistance de la cellule

$$R_p = \frac{RT}{nFi_0} + \frac{P}{\omega^{1/2}} \tag{6}$$

avec les notations suivantes : R_p résistance de polarisation en ohms par unité de surface, P une constante pour des concentrations et un système donné et $\omega = 2\pi f$, f étant la fréquence du courant alternatif. Le terme en $1/\omega^{1/2}$ résulte de la polarisation de concentration et le terme RT/nFi_0 exprime la résistance causée par la vitesse finie de la réaction d'électrode.

Les valeurs de R_p sont portées en graphique en fonction de $1/\omega^{1/2}$ (fig. 3, réf. 17) et le courant d'échange est calculé à partir de l'intersection à l'origine (c'est-à-dire pour une fréquence infinie). Le coefficient de transfert α est calculé à partir d'un diagramme $\log i_0$ en fonction de $\log C^0$ comme dans les autres méthodes de relaxation.

Il est à noter que la constante cinétique k_s peut être calculée à partir des résultats d'une seule expérience en choisissant les concentrations égales C_0^0 et C_R^0. Il résulte de l'équation (2) que l'on a alors $i_0 = nFk_sC^0$, C^0 étant la valeur commune de C_0^0 et C_R^0. Ce procédé peut être également appliqué aux méthodes potentiostatique et gavanostatique.

COMPARAISON DES MÉTHODES DE RELAXATION

La méthode classique de détermination des paramètres i_0, k_s et α est applicable à des réactions suffisamment lentes correspondant à $k_s < 10^{-4}$ à 10^{-5} cm/s^{-1}. Cette limite n'a rien d'absolu et des réactions pour lesquelles k_s dépasse la limite de 10^{-5} cm/s^{-1} peuvent être étudiées par la méthode classique pour autant que la solution soit fortement agitée. Les méthodes de relaxation sont toutefois préférables pour $k_s > 10^{-4}$ à 10^{-5} cm/s^{-1}.

Parmi les méthodes de relaxation, l'électrolyse avec tension sinusoïdale superposée est la plus précise car les paramètres cinétiques sont calculés à partir de mesures de pont plutôt que d'enregistrements oscillographiques. La méthode à courant alternatif peut être appliquée au domaine $10^{-5} < k_s < 1$ cm.s^{-1}. La limite supérieure de k_s peut être poussée vers des réactions plus rapides, mais les mesures deviennent très délicates. Les méthodes potentiostatique et galvanostatique sont applicables pour des valeurs de k_s inférieurs à 1 cm.s^{-1} approximativement On se rappellera que k_s ne peut pas excéder la limite de 10^3 à 10^4 cm.s^{-1} comme l'ont montré RUBIN et COLLINS [18] sur la base d'un calcul du nombre maximum de collisions.

PROCESSUS AVEC RÉACTION CHIMIQUE COUPLÉE

Méthode d'étude.

Nous ne considérerons ici que les processus d'électrode pour lesquels la réaction électrochimique est précédée par une réaction chimique. Ces réactions couplées furent étudiées pour la première fois par la méthode polarographique par Brdicka, Koutecky et Wiesner, à Prague. La cinétique de la réaction chimique couplée peut être étudiée par la polarographie et d'assez nombreuses applications ont été décrites. Les méthodes de relaxation sont toutefois plus avantageuses que la polarographie dans l'étude de réactions chimiques rapides (*). Nous ne discuterons ici que la méthode à courant contrôlé qui d'ailleurs semble la mieux adaptée à l'étude des réactions couplées; les calculs pour la méthode à courant alternatif sont trops complexes et, en général, les mesures pour des durées d'électrolyse très courtes sont moins faciles à exécuter par la méthode à potentiel contrôlé que par la méthode à courant constant. Nous considérerons d'abord la réaction générale

$$X \underset{k_b}{\overset{k_f}{\rightleftharpoons}} O + ne = R \qquad (7)$$

où la substance X n'est pas réduite ou oxydée directement à l'électrode. Nous montrerons ensuite l'application à la cinétique de dissociation des acides faibles et à la décharge de certains complexes métalliques.

La substance O de la réaction (7) utilisée à l'électrode est produite par deux processus : la réaction chimique $X \rightleftharpoons 0$ et la diffusion vers l'électrode. Au cours de l'électrolyse à courant constant la concentration de la substance O à la surface de l'électrode diminue continuellement et devient égale à zéro après un certain temps appelé *temps de transition*. A ce moment la réaction d'électrode (7) ne suffit plus à assurer le passage du courant dont l'intensité est maintenue constante indépendamment des phénomènes d'électrolyse et une nouvelle réaction d'électrode, par exemple la réduction de l'électrolyte de base, se produit. Cette transition d'une réaction à l'autre est généralement marquée par une variation rapide du potentiel déterminé sur des courbes expérimentales potentiel-temps.

(*) En général il y a contrôle mixte par diffusion et vitesse de réaction et l'effet de la diffusion est d'autant plus marqué que l'électrolyse est prolongée. En polarographie les observations sont faites pendant la durée de vie d'une goutte de mercure, c'est-à-dire 3 à 5 s. La durée d'électrolyse peut être beaucoup plus courte dans les méthodes de relaxation (10^{-3} s par exemple), et l'effet de la diffusion est minimisé.

Nous avons fait avec Berzins [19] le calcul du temps de transition pour des réactions couplées du type représenté par l'équation (7). On a approximativement (voir réf. 19 pour une formulation plus exacte)

$$i\tau_k^{1/2} = i\tau_d^{1/2} - \frac{\pi^{1/2}}{2K(k_f + k_b)^{1/2}}\, i \qquad (8)$$

où i est la densité de courant, K est la constante d'équilibre pour la réaction $X \rightleftharpoons O$, k_f et k_b sont les constantes cinétiques pour ces réactions, τ_k est le temps de transition pour la réaction couplée et τ_d est le temps de transition qui serait observé si la substance X était directement réduite sans transformation chimique préliminaire.

L'équation (8) montre que le produit $i\tau_k^{1/2}$ diminue linéairement avec la densité croissante de courant. Au courant $i = 0$, $i\tau_k^{1/2}$ a la valeur $i\tau_d^{1/2}$ pour un processus entièrement contrôlé par diffusion. On peut montrer que dans le cas d'un contrôle par diffusion pure le produit de $i\tau_d^{1/2}$ est indépendant de la densité de courant. La variation de $i\tau_k^{1/2}$ avec i fournit donc un critère pour la détection de processus avec réaction chimique couplée (*). Les constantes k_f et k_b peuvent être calculées à partir de la pente du diagramme $i\tau_k^{1/2}$ en fonction de i pour autant que la constante d'équilibre K soit connue.

APPLICATION A LA CINÉTIQUE DE DISSOCIATION D'ACIDES FAIBLES

Nous discutons maintenant l'application à l'étude de la dissociation d'acides faibles suivant Delahay et Vielstich [20]. Cette application repose sur l'emploi de milieux mal tamponnés comme électrolyte de base dans la réduction de certaines substances organiques.

Considérons par exemple la réduction de la *p*-nitroaniline. La courbe de potentiel-temps (**) pour cette substance est déplacée vers des potentiels plus cathodiques lorsque le pH de la solution augmente. Une seule courbe est observée en milieu bien tamponné et le temps de transition est entièrement contrôlé par la vitesse de diffusion de la *p*-nitroaniline. En milieu mal tamponné, par exemple un tampon acétique contenant une très faible proportion d'acide acétique, la courbe potentiel-temps est scindée en

(*) Il est à noter que la variation de $i\,\tau_k^{1/2}$ avec i n'indique pas automatiquement l'existence d'une réaction couplée car d'autres circonstances (adsorption) peuvent produire le même effet.

(**) Pour l'étude polarographieque correspondante, voir P. Rüetschi, *Z. physik. Chem.*, N.F. (Frankfurt), 1955, **5**, 323.

deux segments mais la somme des deux temps de transition reste égale au temps de transition observé en milieu bien tamponné. Le premier temps de transition correspond à une augmentation rapide de pH à l'électrode. Avant le premier temps de transitions les ions hydrogènes sont produits principalement par dissociation de l'acide acétique et non par dissociation de l'eau. L'inverse se produit après le premier temps de transition. Il en résulte que le premier temps de transition est contrôlé par la vitesse de dissociation de l'acide acétique et par la diffusion de cet acide vers l'électrode. La formule (8) peut donc être appliquée pour autant qu'un grand excès d'ions acétate soit présent (réaction de pseudo-premier ordre).

Quelques résultats expérimentaux sont résumés dans la figure 4 pour la dissociation de l'acide acétique en mélange eau-alcool éthylique (50-50 %). On remarquera que la pente de la droite $i\tau_k^{1/2}$ en fonction de i augmente avec la concentration en ions acétate. En effet, on a dans le cas présent : $K = K_d/C_A$, K_d étant la constante de dissociation de l'acide acétique et C_A la concentration d'ions acétate; $k_b = k_r C_A$, k_r étant la constante cinétique pour la recombinaison des ions hydrogène et acétate. Dès lors, le coefficient angulaire de la droite $i\tau_k^{1/2}$ en fonction de i est ($k_b \ll k_f$) $\pi^{1/2}/2K\, k_b^{1/2}$ ou $\pi^{1/2} C_A/2\, K_d k_r^{1/2}$. On voit que la pente est proportionnelle à $C_A^{1/2}$ .On déduit des résultats de la figure 4 et de la constante de dissociation $K_d = 3{,}3 \times 10^{-6}$ mole/l^{-1} les valeurs : $k_f = 2{,}9 \times 10^5$ s^{-1} pour la dissociation et $k_r = 9 \times 10^{10}$ lit./mole^{-1}/s^{-1} pour la réaction de recombinaison.

La méthode est applicable, en général, aux acides et bases faibles.

APPLICATION A L'ÉTUDE DE LA DÉCHARGE DE CERTAINS COMPLEXES MÉTALLIQUES

Le mécanisme de la décharge des complexes métalliques a fait l'objet de nombreux travaux, mais ce n'est que récemment que certaines des méthodes expérimentales nécessaires à l'étude de ce problème ont été mises au point. Le problème est de déterminer les paramètres cinétiques pour la décharge de chacun des complexes présents et d'établir l'existence éventuelle d'étapes chimiques précédant la réaction purement électrochimique.

Les paramètres i_0, k_s et α peuvent être mesurés pour les différentes espèces comme l'a montré Gerischer [21] en variant la concentration de l'agent complexant. La méthode repose sur l'hypothèse que l'équilibre entre les différents complexes est immobile, mais cette simplification est justifiée lorsqu'un seul complexe est présent en grand excès.

La question longtemps débattue [voir l'aperçu historique de Parry et Lyons [22]] de l'existence d'étapes chimiques précédant la réaction électrochimique semble maintenant résolue dans l'affirmative pour certains complexes. La méthode galvanostatique est particulièrement bien adaptée à l'étude

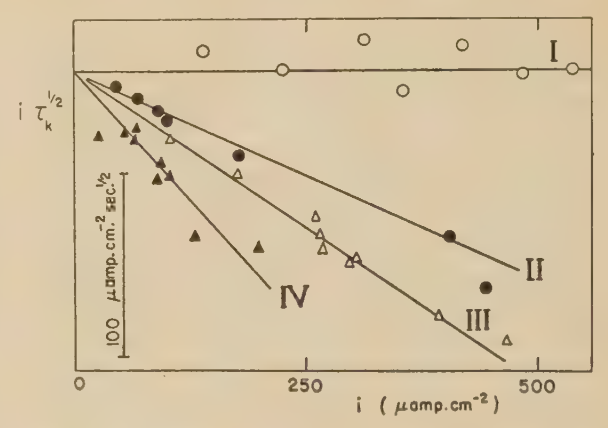


Fig. 4. — Variations de $i\tau_k^{1/2}$ avec la densité de courant pour la réduction de l'azobenzène en milieu acétique mal tamponné en solution contenant 50 % par volume d'eau et d'alcool éthylique. Concentrations d'acide acétique : 2,5 (I), 0,2 (II), 0,6 (III) et 0,4 (IV) millimolaire; concentrations d'acétate de sodium : 0,05 (I), 0,0125 (II), 0,05 (III) et 0,088 (IV) molaire. Ordonnées pour $i = 0$: 885 (I), 175 (II), 430 (III) et 191 (IV) microamp./cm^{-2}s$^{1/2}$ Force ionique ajustée à 1 avec du chlorure de potassium [27].

de ce problème car une diminution éventuelle du produit $i\tau_k^{1/2}$ pour une densité de courant croissante indique en général une étape chimique tout comme pour la figure 4. Si $i\tau_k^{1/2}$ est indépendant de i dans le domaine de densités de courant exploré expérimentalement, la réaction chimique est soit inexistante soit trop rapide pour être détectée. Il est souvent possible de montrer que seule la première alternative doit être retenue, la seconde correspondant à des constantes cinétiques trop élevées pour avoir une signification physique (nombre de collisions, théorie des vitesses absolues).

La méthode galvanostatique fut appliquée pour la première fois à ce problème par Gierst et Juliard [23] et nous avons développé avec Berzins [19] une analyse mathématique pour le calcul des constantes cinétiques.

L'étape suivante dans notre étude du mécanisme de décharge des complexes métalliques est d'expliquer les variations des constantes cinétiques i_0, k_s et α pour une série de complexes d'un même métal. Ce problème est loin d'être résolu bien que quelque progrès soit possible dans le cas de complexes chargés négativement. Si l'on considère par exemple la série $Cd(CN)_4^{--}$, $Cd(CN)_3^{-}$, $Cd(CN)_2$, $Cd\,CN^{+}$, et Cd^{++}, on observe que la constante k_s croît de $Cd(CN)_4^{--}$ à Cd^{++}. La constante k_s pour la décharge directe de

$Cd(CN)_4^{--}$ est si petite que la réaction d'électrode avec transformation chimique préliminaire $Cd(CN)_3^{-}$. est plus rapide que la réduction directe de $Cd(CN)_4^{--}$. La variation régulière de k_s dans le cas des complexes cyanurés du cadmium semble être générale et il semble que les ions complexes à double charge négative ne soient pas réduits directement pour autant que la réaction se produise dans la région de potentiels où l'électrode a une charge négative par rapport à la solution (courbe électrocapillaire). Nous étudions actuellement ce problème en collaboration avec Mamantov.

PHÉNOMÈNES D'ADSORPTION

Trois grands problèmes se posent dans l'étude des effets de l'adsorption en cinétique électrochimique : (1) influence de l'adsorption sur les caractéristiques de l'électrode en l'absence de réaction électrochimique; (2) influence de l'adsorption de substances étrangères sur la cinétique des réactions d'électrode; (3) étude des réactions électrochimiques mettant en jeu des substances adsorbées. Nous discuterons ici principalement le premier de ces problèmes et nous dirons quelques mots au sujet du deuxième.

L'étude de l'adsorption sur électrode en l'absence de réaction électrochimique comporte essentiellement deux parties : (*a*) l'étude des équilibres d'adsorption; (*b*) l'étude de la cinétique d'adsorption. Les équilibres d'adsorption sur électrode furent étudiés il y a une trentaine d'années par Frumkin et par Butler. Nous ne reviendrons pas sur ces travaux sauf pour mentionner que la concentration de surface dépend du potentiel d'électrode. En général, les anions déplacent à des potentiels suffisamment anodiques les substances polaires organiques adsorbées à l'électrode. A des potentiels suffisamment cathodiques, l'eau (ou le solvant) déplace en général la substance adsorbée.

La cinétique d'adsorption sur électrode a été étudiée surtout pour les électrodes de mercure. Frumkin et Melik-Gaikazian ([24]) ont montré [voir aussi Berzins et Delahay ([25]) ainsi que Lorenz et Möckel ([26])] que dans le cas de substances polaires organiques le processus est entièrement contrôlé par la vitesse de diffusion de la substance adsorbée. Ce résultat fut établi en déterminant la dispersion de la capacité différentielle de la couche double avec la fréquence de mesure.

Nous avons étudié en détail avec Trachtenberg ([27]) la cinétique d'adsorption avec contrôle par diffusion. Dans le cas d'une électrode plane on a la relation

$$\frac{\Gamma_t}{\Gamma_e} = 1 - \exp\left(\frac{Dt}{K^2}\right) erfc\left(\frac{D^{1/2}t^{1/2}}{K}\right) \qquad (9)$$

avec les notations suivantes : Γe la concentration de surface à l'équilibre, Γt la concentration de surface au temps t après le début de l'adsorption, D le coefficient de diffusion de la substance adsorbée et K une constante définissant l'isotherme d'adsorption linéarisée, $\Gamma e = KC^0$, C^0 étant la concentration de la substance adsorbée en l'absence de « polarisation » de concentration. L'équation (9) n'est applicable qu'aux faibles concentrations pour lesquelles l'isotherme d'adsorption peut être linéarisée. Le problème mathématique ne peut être résolu pour l'isotherme complète qu'au moyen de machines calculatrices. Nous faisons de tels calculs à l'heure actuelle en collaboration avec le département de mathématiques de l'Institut pour les Sciences Nucléaires à Oak Ridge, Tennessee.

L'équation (9) et l'expérience montrent que l'adsorption contrôlée par la vitesse de diffusion est lente. La figure 5 résume quelques résultats expérimentaux pour l'adsorption de l'alcool hexylique sur une goutte stationnaire de mercure. Ces conditions expérimentales sur une goutte stationnaire de mercure. Ces conditions expérimentales ne correspondent pas à l'équation (9) (représentée par la courbe en pointillé dans la figure 5) mais quoi qu'il en soit la figure 5 confirme notre conclusion sur la lenteur de l'adsorption en solution diluée. Lorsque la concentration dépasse la valeur pour laquelle il est permis de linéariser l'isotherme l'adsorption est plus rapide comme le montre la figure 5. Nous renverrons le

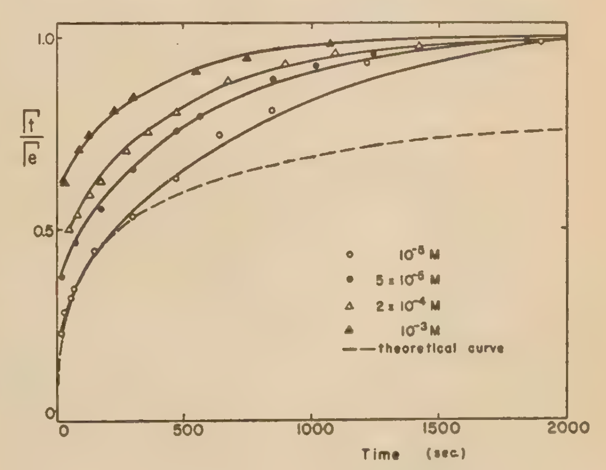


Fig. 5. — Adsorption d'alcool hexylique à différentes concentrations sur goutte stationnaire de mercure en solution 1 molaire en nitrate de potassium à — 0,70 volt (par rapport à l'électrode saturée au calomel) et à 25° C. La courbe théorique correspond à une électrode plane ([22]).

lecteur à notre étude avec Trachtenberg ([27]) au sujet des conséquences dans différents domaines : polarographie, étude de la couche double, etc. Nous

nous limiterons ici à l'application à la cinétique électrochimique.

Il est bien connu que l'adsorption de certaines substances (substances polaires organiques, par exemple) qui n'entrent pas directement en réaction modifie les paramètres i_0, k_s et α des réactions d'électrode. De plus, le recouvrement partiel de l'électrode par la substance adsorbée cause une augmentation de la densité effective de courant et il en résulte une augmentation de surtension. La variation des paramètres cinétiques et l'augmentation de densité de courant causent une distortion des courbes courant-potentiel. Si la densité de courant d'échange est suffisamment grande, l'allure des courbes courant-potentiel n'est pas nécessairement modifiée car la diminution de vitesse de la réaction d'électrode n'est pas suffisante pour causer une irréversibilité détectable (*). On observe toutefois, que même des traces d'impurités organiques peuvent causer des variations appréciables (d'un ordre de grandeur) de i_0 et k_s. Le problème est donc de minimiser cette cause d'erreur.

La solution évidente est de purifier avec très grand soin la solution d'électrolyte comme par exemple dans l'étude de la surtension d'hydrogène sur électrode solide. Dans le cas de l'électrode de mercure ou d'amalgame on travaille avec une surface d'électrode aussi fraîche que possible. L'électrode à jet est idéale de ce point de vue bien qu'autrement elle ne soit pas d'un usage pratique. L'électrode à goutte stationnaire de mercure n'est pas à conseiller par suite de contamination progressive (voir Tableau I). L'électrode à chute périodique de goutte de mercure ou d'amalgame est de loin supérieure à l'électrode à goutte stationnaire. Comme nous l'avons montré en collaboration avec TRACHTENBERG [17] il est avantageux

TABLEAU I

Constante de vitesse k_s pour la décharge de l'ion Cd^{++} sur amalgame de cadmium à 0° en solution 1 M en sulfate de potassium.

Électrode	Durée de contact avec solution (minutes)	k_s (cm/s⁻¹)
Électrode à goutte.....	0[a]	$\approx$ 0,2
Goutte stationnaire....	20	0,037
— —	40	0,016
— —	80	0,0065
— —	120	0,0038

([a]) Valeur extrapolée à $t = 0$.

(*) On se rappelera que les ondes polarographiques sont réversibles pour autant que la constante k_s de l'équation (2) soit plus grande que 10^{-2} cm. s^{-1}; voir P. DELAHAY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1953, 75, 1430.

de mesurer i_0, k_s et α pour des gouttes de temps de chute différents et d'extrapoler les résultats au temps zéro. Les paramètres i_0, k_s et α sont portés en graphique en fonction de la racine carrée du temps de chute. En effet, l'équation (9) pour des temps suffisamment courts ($D^{1/2}t^{1/2}/K \ll 1$) devient (*)

$$\frac{\Gamma_t}{\Gamma_e} \approx \frac{2}{\pi^{1/2}} \frac{D^{1/2}}{K} t^{1/2} \tag{10}$$

Le recouvrement de l'électrode est donc proportionnel à $t^{1/2}$. Le raisonnement est loin d'être rigoureux car l'équation (9) n'est pas applicable en toute rigueur à l'électrode à goutte et, de plus, les paramètres i_0, k_s et α ne sont pas nécessairement de simples fonctions du degré de recouvrement. Néanmoins, on observe que la méthode d'extrapolation de i_0, k_s ef α en fonction de $t^{1/2}$ donne généralement des lignes droites.

CONCLUSION

La mise au point de méthodes de relaxation pour les réactions rapides d'électrode constitue un progrès notable en cinétique électrochimique. Grâce à ces méthodes il est devenu possible d'étudier la cinétique d'un bien plus grand nombre de réactions d'électrode particulièrement en chimie inorganique, qu'il y a une dizaine d'années. Certaines de ces réactions telles que la décharge d'ions métalliques sur amalgame sont beaucoup plus simples que les réactions favorites des électrochimistes, la décharge de l'ion hydrogène et la production électrolytique d'oxygène. Les difficultés inhérentes à l'emploi d'électrodes solides (**) sont évitées et l'interprétation des résultats est donc simplifiée. L'application des méthodes de relaxation permettra, on peut l'espérer, de déterminer l'influence de facteurs tels que la composition de l'électrolyte (nature et structure de complexes), l'influence de l'adsorption de substances étrangères (structure de la couche adsorbée, « dimensions » de la substance réagissant à l'électrode,) etc...

En terminant je tiens à remercier la Société de Chimie Physique pour m'avoir donné l'occasion de discuter certains de nos travaux récents (***).

(*) On a alors $\exp(Dt/K^2) \approx 1$ et $\mathrm{erfc}\,(D^{1/2}t^{1/2}K \approx 1 (2/\pi^{1/2})(D^{1/2}/K)\,t^{1/2}$.

(**) On n'a toutefois pas la possibilité avec les électrodes d'amalgames d'étudier l'influence de la nature de l'électrode sur la cinétique de l'électrode.

(***) Ces travaux furent subventionnés par l'organisation « Office of Naval Research » au cours des six dernières années

BIBLIOGRAPHIE

(1) R. AUDUBERT. — *Les Ions en Solution*, Presses Universitaires de France, Paris, 1955, 328 pp.
(2) M. BALKANSKI. — *Ann. Physique*, 1956, **1**, 546.
(3) J. O'M. BOCKRIS. — *Modern Aspects of Electrochemistry*, Butterworths Scientific Publications, Londres, 1954, 344 pp.
(4) P. DELAHAY. — *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 1957, **8**; sous presse.
(5) A. FRUMKIN, V.S. BAGOCKY, Z.A. IOFA et B.N. KABANOV. *Cinétique des Réactions d'Electrode* (en russe), Presses Universitaires de Moscou, 1952, 318 pp.
(6) D.C. GRAHAME. — *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 1955, **6**, 337.
(7) P. Van RYSSELBERGHE. — *Electrochemical Affinity*, Hermann et Cie, Paris, 1955, 109 pp.
(8) K.J. VETTER. — *Z. Electrochem.*, 1955, **59**, 596.
(9) H. GERISCHER. — *Z. Elektrochem.*, 1951, **55**, 98.
(10) T. BERZINS et P. DELAHAY. — *J. Amer Chem. Soc.*, 1955, **77**, 6448.
(11) P. DELAHAY. — *New Instrumental Methods in Electrochemistry*, Interscience, New-York, 1954, 437 pp.
(12) H. GERISCHER. — *Z. Elektrochem.*, 1955, **59**, 604; *Angew. Chem.*, 1956, **68**, 20.
(13) H. GERISCHER et W. VIELSTICH. — *Z. physik. Chem.*, N.F., 1955, **3**, 16; 1955, **4**, 12.
(14) J. SCHÖN et K.E. STAUBACH. — *Regelungstechnik*, n° 7, 1954, 157 pp.
(15) W. VIELSTICH et P. DELAHAY. — *J. Amer. Chem. Soc.* sous presse.
(16) H. GERISCHER. — *Z. Electrochem.*, 1953, **57**, 605.
(17) P. DELAAHY et I. TRACHTENBERG. — Étude non publiée.
(18) H. RUBIN et F.C. COLLINS. — *J. Phys. Chem.*, 1954, **58**, 958.
(19) P. DELAHAY et T. BERZINS. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1953, **75**, 2486.
(20) P. DELAHAY et W. VIELSTICH. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1955, **77**, 4955.
(21) H. GERISCHER. — *Z. Electrochem.*, 1953, **57**, 604.
(22) R.W. PARRY et E.H. LYONS. *Jr.* — chapitre dans *The, Chemistry of the Coordination Compounds*, publié sous la direction de J.C. Bailar, Reinhold Publishing Co., New-York, 1956, 625-671 pp.
(23) L. GIERST et A. JULIARD. — *J. Phys. Chem.*, 1953, **57**, 701.
(24) A.N. FRUMKIN et V.I. MELIK-GAIKAZYAN. — *Doklady Akad. Nauk SSSR*, 1951, 77, 855;
V.I. MELIK-GAIKAZYAN. — *Zhur. Fiz. Khim.*, 1952, **26**, 560, 1184. Traductions mises à notre disposition par le Professeur D.C. GRAHAME de Amherst College, Amherst, Mass.
(25) T. BERZINS et P. DELAHAY. — *J. Phys. Chem.*, 1955, **59**, 906.
(26) W. LORENTZ et F. MÖCKEL. — *Z. Elektrochem.*, 1956, **60**, 507.
(27) P. DELAHAY et I. TRACHTENBERG. — *J. Amer. Chem. Soc.*, sous presse.

N° 40. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA MORPHOLOGIE DE LA SERUMALBUMINE EN SOLUTION ÉTENDUE

I. Sérumalbumine au point isoionique.

par Madeleine CHAMPAGNE (*)

[*Centre de Recherches sur les Macromolécules, Strasbourg.*]

(*Manuscrit reçu le* 13-3-1957.)

SOMMAIRE

Après avoir rappelé les principes sur lesquels on s'appuie pour déterminer la masse, la forme et les dimensions des macromolécules en solution, nous décrivons sommairement les techniques utilisées pour mesurer la viscosité, la constante de diffusion de translation, la constante de sédimentation et la masse par diffusion de la lumière.

Nous donnons ensuite une méthode, qui permet d'effectuer sur les grandeurs expérimentales, les corrections dûes à la présence d'un composant lourd dans nos échantillons. Nous en déduisons les vraies grandeurs correspondant à la sérumalbumine et en particulier la masse moléculaire.

INTRODUCTION

De nombreux travaux ont été effectués dans le but de déterminer la masse, la forme et les dimensions des molécules de sérumalbumine en solution ([1] à [30]).

De l'ensemble des résultats obtenus il apparaît que des incertitudes subsistent encore et surtout on s'aperçoit que l'effet du pH et de la force ionique des solutions n'a pas été systématiquement étudié, alors qu'il présente une grandeur considérable (**).

Comme d'autre part la forme et les dimensions de toute molécule de protéine globulaire ainsi que leurs variations en fonction de l'état électrique, constituent des caractères essentiels du mode de repliement de la chaîne polypeptidique dans l'édifice macromoléculaire, il nous est apparu qu'une telle étude morphologique méritait d'être entreprise.

Nous présenterons ici le travail que nous avons effectué sur un échantillon de sérumalbumine commercial réputé très pur : le même que ceux qu'utilisent nombre des auteurs que nous avons cités.

La présence, bien qu'en proportion faible, d'une « impureté » de masse sensiblement deux fois plus grande que celle de la sérumalbumine, introduit une erreur non négligeable dans les conclusions que l'on peut tirer des résultats de mesure.

Comme nous avons tenu compte de son existence en effectuant au mieux les corrections nécessaires, nous pensons que les conclusions que nous avons pu tirer de nos expériences présentent sur celles qui ont pu être publiées ailleurs au sujet du même échantillon, l'avantage d'une plus grande sûreté.

I. — PRINCIPES DE LA MÉTHODE ET TECHNIQUES DE MESURES

A. Principe de la méthode.

De l'ensemble des travaux cités, et aussi bien des nôtres, il apparaît que la macromolécule de sérumalbumine, dont l'existence a été reconnue par Svedberg, est comparable à un petit solide, présentant — au contraire de ce qui se passe pour les hauts polymères linéaires — une masse et une forme déterminées.

Le problème consiste à déterminer celles-ci — avec les dimensions correspondantes — à partir de certaines propriétés moyennes observées sur la solution.

On sait que cela est possible en mettant en œuvre tout un ensemble de méthodes.

Dans le cas particulier qui nous occupe, nous avons

(*) La bibliographie paraîtra avec la IIe partie de ce travail.

(**) Citons cependant les récents mémoires de Tanford et ses collaborateurs ([31-32]) et de Harrington-Johnson et Ottewill ([33]), parus postérieurement au début de nos travaux.

utilisé la mesure de la constante brownienne de diffusion de translation Δ, de la constante de sédimentation s, de la viscosité intrinsèque $[\eta]$, et accessoirement la mesure de la masse moléculaire par diffusion de la lumière.

Nous rappellerons brièvement que les résultats des mesures peuvent être liés aux dimensions et masses macromoléculaires au moyen de théories reposant sur les hypothèses simplificatrices suivantes :

1° Chaque macromolécule est assimilée à une particule de forme géométrique simple nommément un ellipsoïde (ou un cylindre) de révolution que l'on définit par la 1/2 longueur a de son axe de révolution et par son 1/2 axe diamétral b, ou encore par son volume $V = \frac{4}{3}\pi ab^2$ et son allongement $p = a/b$.

C'est cet ellipsoide qui constituera une image plus ou moins fidèle de la macromolécule de sérumalbumine dont la forme réelle peut être plus compliquée.

2° Toutes les particules dispersées dans le liquide sont identiques entre elles. Nous désignerons cette solution par le terme : solution monodispersée.

S'il n'en est pas ainsi (ce qui sera le cas des solutions étudiées ici) on opérera les corrections nécessaires de la manière que nous verrons plus loin.

3° Les interactions (hydrodynamiques, électriques etc...) entre particules sont négligeables, d'où la nécessité d'extrapoler à concentration nulle les grandeurs expérimentales.

4° L'ordre de grandeur des dimensions des particules est tel que sont applicables les théories classiques de la diffusion et du mouvement brownien qui supposent, à l'échelle macromoléculaire, la validité des lois de l'hydrodynamique des fluides continus.

Cela posé, on sait que les grandeurs mesurées Δ, $[\eta]$ et s, sont reliées aux dimensions et à la masse de la particule par les relations :

$$\Delta = \frac{kT}{f(V,p)} \quad (1) \qquad [\eta] = \frac{V}{M}\Lambda(p) \quad (2) \qquad s = \frac{M(1 - V_{sp}\rho)}{f} \quad (3)$$

où f est le coefficient de frottement de translation de l'ellipsoide.

kT, la constante de Boltzmann,

$\Lambda(p)$, une fonction de p calculée pour des ellipsoïdes de révolution,

V_{sp}, le volume spécifique partiel de la particule en solution,

ρ, la densité de la solution.

En admettant que V_{sp} est correctement déterminé par la mesure de la densité de la solution, on voit que les trois relations ci-dessus, permetttent de déterminer les trois grandeurs inconnues M, V et p caractérisant l'ellipsoïde élémentaire.

L'élimination de f entre Δ et s [méthode de SVEDBERG ([34])] fournit directement la valeur de M.

Par contre, pour avoir V et p, il faut connaître les expressions de $f(V, p)$ et de $\Lambda(p)$.

L'application des lois de l'hydrodynamique des fluides continus permet de calculer $\Lambda(p)$ et se donner pour f l'expression

$$f = \frac{6\pi\eta_0 V^{1/3}}{1{,}612\, t(p)} \quad (35)$$

où η_0 est la viscosité du solvant avec pour $p > 1$:

$$t(p) = \frac{p^{1/3}}{\sqrt{p^2 - 1}} \operatorname{Log}\left(p + \sqrt{p^2 - 1}\right)$$

et pour $p < 1$:

$$t(p) = \frac{p^{1/3}}{\sqrt{1 - p^2}} \operatorname{Arc\,tg}\left(\frac{\sqrt{1 - p^2}}{p}\right)$$

Les valeurs ce la fonction $\Lambda(p)$, calculée par SIMHA ([36]), ainsi que celles de $t(p)$ ([35]) seront données en appendice.

On obtient ainsi pour Δ l'expression :

$$\Delta = \frac{1{,}612\, kT}{6\pi\eta_0 V^{1/3}} t(p) \quad (4)$$

et en éliminant V entre cette expression et celle de $[\eta]$, on obtient :

$$\Lambda(p) \cdot t^3(p) = \left(\frac{6\pi\eta_0}{1{,}612\, kT}\right)^3 \cdot M \cdot \Delta^3 \cdot [\eta] \quad (5)$$

C'est la méthode préconisée dès 1942 par Ch. SADRON ([37]), et reprise depuis par SCHERAGA et MANDELKERN ([38]).

Connaissant $\Lambda \cdot t^3$ on en déduit p, d'où $\Lambda(p)$, d'où V à partir de l'expression de $[\eta]$.

Connaissant V et p, on pourra calculer a et b.

Faisons pour terminer quelques remarques :

1° Il nous paraît utile d'insister sur le fait que M représente la masse de la particule sèche et V le volume hydrodynamique de l'ellipsoïde équivalent à la particule réelle.

2° Le volume spécifique qui intervient dans l'expression de s est défini par : $V_{sp} = \frac{V_1}{M}$

V_1 étant le volume sec de la particule.

La différence $V - V_1$ représente la différence entre le volume hydrodynamique et le volume occupé par la matière.

3° Les expressions précédentes pour Δ, $[\eta]$ et s ne sont valables que pour des particules non chargées. Il sera donc nécessaire de discuter la valeur de ces expressions dans le cas des solutions de protéine éloignées des conditions isoioniques.

4° La précision sur Δt^3 dépend surtout de la précision sur Δ, puisque c'est la valeur Δ^3 qui intervient; d'où la nécessité d'obtenir cette grandeur avec le maximum de précision.

B. Techniques de mesures

a) Viscosité.

On désigne par viscosité spécifique η_{sp} l'accroissement de viscosité relié aux caractères du soluté :

$$\eta_{sp} = \frac{\eta_s - \eta_0}{\eta_0}$$

où η_s et η_0 représentent la viscosité absolue de la solution et du solvant.

La viscosité intrinsèque $[\eta]$ est la limite vers laquelle tend η_{sp}/c quand c tend vers 0. c est la concentration exprimée en gramme de soluté par *cc* de solution.

Nous avons utilisé pour nos mesures un viscosimètre à écoulement capillaire dérivant de celui d'ULBELOHDE (39).

L'écoulement du liquide est réalisé par une pression extérieure constante. Le dispositif utilisé pour produire cette pression est celui de MEYER et VAN DER WYK (40).

Le viscosimètre et le montage ont été réalisés au laboratoire par G. VALLET, qui en a donné une description détaillée (41).

Toutes les mesures ont été faites à 20° ± 0°05.

La précision sur η_r est d'environ 1/1000.

L'erreur sur η_{sp}, par contre est considérablement augmentée. Nous avons évité d'utiliser des valeurs de $\eta_{sp} < 0{,}04$. Dans ces conditions l'erreur relative sur η_{sp} sera de l'ordre de 2 %.

Pour obtenir $[\eta]$, on déterminera la viscosité réduite de 4 ou 5 solutions de concentrations variables. La viscosité intrinsèque sera obtenue par extrapolation graphique à concentration nulle. Pour des solutions suffisamment diluées, cette extrapolation est linéaire.

On peut estimer qu'en général l'erreur commise sur $[\eta]$ est de l'ordre de 1 %.

b) Diffusion de translation.

Le coefficient de diffusion de translation Δ est relié aux variations de la concentration du soluté en fonction du temps et de l'abscisse par l'équation de FICK (42).

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{\partial Q}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x}\left(\Delta \frac{\partial c}{\partial x}\right)$$

Pour Δ indépendant de c

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \Delta \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

Q est la quantité de substance qui traverse l'unité de surface par unité de temps dans la direction x.

Principe de la méthode de mesure :

Nous avons utilisé pour la mesure de Δ la méthode interférométrique de SCHEIBLING (43,44), celle-ci présentant par rapport aux méthodes réfractométriques (45,46,47), l'avantage d'une plus grande sensibilité.

Nous en rappellerons brièvement le principe : les deux faisceaux lumineux d'un interféromètre à rayons séparés (miroirs de Jamin modifiés) traversent la cuve à diffusion à égale distance *a*, de la surface de séparation initiale solvant-solution. La différence de marche qui au temps 0 correspond à N franges pour la longueur d'onde utilisée, diminue au cours du temps et l'on verra défiler dans le plan focal de la lentille L, des franges successivement noires et brillantes.

Ces maxima et minima sont enregistrés sur un galvanomètre enregistreur par l'intermédiaire d'une cellule photoélectrique.

La courbe se présente sous la forme d'une sinusoïde à période variable.

La cuve à diffusion :

Le problème des cuves est l'un des plus délicats et des plus difficiles à résoudre.

Les cuves métalliques réalisées au laboratoire par SCHEIBLING et basées sur le principe d'un balayage par écoulement laminaire (44,48), donnent un plan de contact solvant-solution très net qui ne s'accompagne d'aucune zone de mélange. Cependant, les solutions de protéines floculant au contact du métal il a été nécessaire d'employer le verre.

Le schéma de ces cuves, est donné figure 1.

Un cadre métallique permet le serrage des glaces. Celles-ci sont appliquées sur la cuve légèrement vaselinée, et serrées par 4 vis. Le démontage complet de la cuve pour le nettoyage est ainsi très facile.

L'ouverture et la fermeture de la fente d'écoulement sont réalisées par une plaque de verre épais, percée d'un trou et coulissant devant la fente de la cuve grâce à un système de vis et ressort.

En réalisant l'écoulement avec précaution en 10 ou 15 minutes, on obtient une surface de contact parfaitement nette.

La cuve est fixée de façon rigide sur l'appareil par l'intermédiaire d'un support réglable en hauteur

par une vis, de façon que l'on puisse centrer la fente d'écoulement de la cuve par rapport au faisceau lumineux. Cette vis, permet également la mesure de

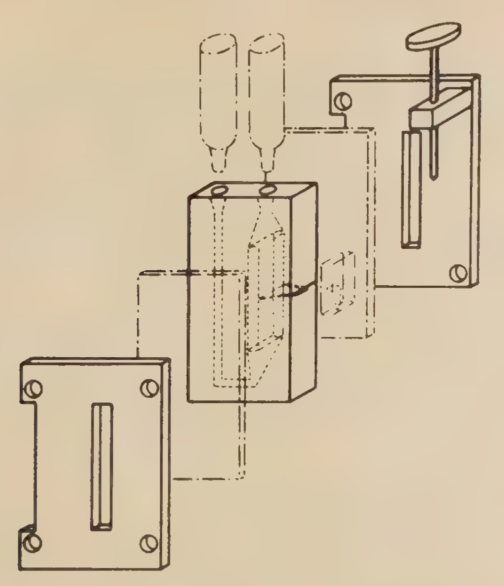


Fig. 1.

a, dont la grandeur est déterminée par l'épaisseur et l'inclinaison des miroirs.

La précision sur la valeur de a est d'environ $\pm$ 0,2 %.

L'isolement mécanique et thermique de l'appareil est réalisé en plaçant celui-ci dans une cave thermostatée au 1/10 de degré.

La constance de température à l'intérieur de l'enceinte est de l'ordre du 1/100 de degré.

Mode opératoire:

On remplit successivement les deux compartiments de la cuve et leur réservoir de solution et de solvant, en ayant pris soin d'avoir fait séjourner les liquides depuis 24 heures, dans la pièce qui abrite l'appareil. On réalise un premier écoulement, jusqu'à ce que la surface de séparation des deux liquides arrive au niveau de la fente de la cuve. On laisse reposer environ deux heures. On réalise ensuite le second écoulement. L'observation visuelle a lieu à l'aide d'une loupe. Quand la surface de séparation solution solvant est nette, on arrête l'écoulement. C'est le temps O, qui est ainsi déterminé avec une grande précision. L'erreur sur le temps initial est absolument négligeable.

Une cellule à mutiplicateur d'électrons remplaçant la loupe, on déclanche l'enregistreur, et on laisse l'enregistrement se poursuivre pendant 12 à 20 heures.

Méthode de dépouillement:

La courbe enregistrée (Fig. 2) donne directement par mesure de la distance entre deux crêtes l'intervalle de temps ∂t qui sépare le passage de deux franges consécutives.

La différence de concentration ∂c est égale à une frange. Dans ce cas l'application de la loi de Fick donne :

$$\frac{1}{\partial t} \cdot t^{3/2} = \frac{aN}{2\sqrt{\pi\Delta}} \cdot e^{-\frac{a^2}{4\Delta t}} \qquad (6)$$

On voit que si l'on porte les valeurs expérimentales

$$Y = \log \frac{t^{3/2}}{\partial t}$$

en fonction de $1/t$. On obtient dans le cas d'un milieu monodispersé une droite dont la pente α est égale à :

$$\alpha = -\frac{a^2}{4\Delta}$$

D'autre part l'ordonnée à l'origine obtenue par extrapolation au temps infini ($1/t = 0$) a pour valeur :

$$Y_0 = \log \frac{aN}{2\sqrt{\pi\Delta}}$$

La mesure de Y_0 aussi bien que celle de α permet la détermination de Δ. Si l'équation de Fick est valable ces deux valeurs de Δ doivent être égales aux erreurs expérimentales près. C'est la méthode proposée par

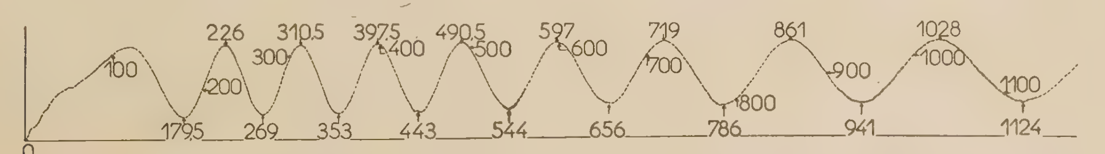


Fig. 2.

M. Daune comme critérium de monidispersité [49,50].

Nous appelerons Δ_2, la valeur calculée à partir de la pente α; Δ_1, celle obtenue à partir de Y_0. Notons qu'il est nécessaire dans ce deuxième cas de connaître N, par une mesure d'indices, préliminaire.

La précision sur α est de l'ordre de $\pm 0{,}5$ %. Celle sur Y_0 est plus arbitraire et dépend de la facilité d'extrapolation.

Si l'on tient compte de l'erreur commise sur a_2, on peut estimer Δ_2 connu à ± 1 %.

Δ_1, qui est proportionnel $\tilde{a}\left(\frac{N}{Y_0}\right)^2 \cdot a^2$, est moins bien déterminé. On peut l'estimer connu à 2 ou 3 % près.

Quant, à la précision des mesures, on trouvera $\Delta_1 = \Delta_2$ c'est cette dernière valeur que l'on retiendra comme présentant plus de sûreté.

Remarque :

Le cas d'un milieu polydispersé a été étudié par M. Daune et H. Benoit [49] qui calculent les expressions des valeurs moyennes Δ_1 Δ_2, quelle que soit la forme de la courbe de distribution $g\,(\Delta)$. Nous en verrons l'application au cas particulier d'un mélange de 2 constituants, dans le IIe Chapitre.

c) *Diffusion de la lumière.*

Lorsqu'on éclaire un milieu contenant des particules en suspension, celles-ci diffusent une partie de l'intensité lumineuse qu'elles reçoivent.

L'intensité diffusée est de la forme :

$$I = K\left(\frac{dn}{dc}\right)^2 \cdot M \cdot c \quad \text{avec} \quad K = \frac{2\pi^2 n^2}{\lambda_0^4 \mathcal{N}} \quad (51)$$

n est l'indice du solvant

λ_0 la longueur d'onde dans le vide

$\mathcal{N}$ le nombre d'Avogadro.

$\frac{dn}{dc}$, la variation de l'indice de réfraction de la solution en fonction de la concentration, c.

Pour les petites molécules sont les dimensions sont $< \frac{\lambda}{20}$ — ce qui est le cas de la sérumalbumine, — l'intensité de la lumière diffusée est indépendante de l'angle θ que font entre elles la direction du faisceau incident et celle du faisceau diffusé. Il suffira donc de mesurer l'intensité de la lumière diffusée à 90°.

On se contente de mesures relatives, l'intensité de référence étant l'intensité diffusée par du benzène soigneusement purifié.

Dans ce cas, la masse moléculaire de la substance diffusante est donnée par la relation :

$$\frac{1}{M} = \underbrace{\frac{2\pi^2}{\lambda_0^4 \mathcal{N} R_B} \cdot n^2 \left(\frac{dn}{dc}\right)^2}_{H} I_B \left(\frac{c}{I}\right)_{c \to 0} \qquad (7)$$

I_B est l'intensité diffusée par le benzène étalon.

R_B est la constante de Rayleigh du benzène étalon [52] c'est-à-dire pour

$$\lambda_0 = 5\,460 \text{ Å} \qquad R = 16{,}3 . 10^{-6}$$

L'appareil que nous avons utilisé est le photogoniodiffusomètre de C. Wippler et G. Scheibling.

Une description détaillée en a été donnée par les auteurs [53,54].

On vérifiera d'abord que le rapport de dissymétrie des solutions, c'est-à-dire :

$$Z = \frac{I(45°) - I_0(45°)}{I(135°) - I_0(135°)}$$

est voisin de 1. Dans ce cas, on se contentera de faire les mesures à 45°, 90°, 135°.

On mesurera l'intensité diffusée par 5 solutions de concentration judicieusement choisies et l'on tracera pour $\theta = 90°$, la courbe $\frac{c}{I}$ en fonction de c. De la valeur extrapolée à concentration nulle on tirera M.

La précision obtenue dans la mesure de M dépend essentiellement des précautions prises pour le dépoussiérage des solutions. On ne saurait trop insister sur l'importance de la centrifugation, du pipetage et de la propreté de la verrerie.

Dans ces conditions, l'erreur sur les lectures du Galvanomètre étant de 1 à 2 %, celle sur $\left(\frac{dn}{dc}\right)^2$ (voir paragraphe suivant) d'environ 1 %, on peut estimer que l'erreur sur la Masse est dans les meilleures conditions d'environ 3 %.

Remarque :

Nous rappellerons que pour une solution où toutes les molécules ne sont pas rigoureusement identiques (solution polydisperse) la masse moyenne obtenue par l'intensité de la lumière diffusée est définie comme étant la masse moyenne en poids :

$$\overline{M_p} = \frac{1}{c} \Sigma_i c_i M_i \quad (55)$$

à condition toutefois de supposer que toutes les molécules ont le même indice de réfraction.

c est le concentration totale,

c_i la concentration de l'espèce i, dont la masse moléculaire est M_i.

d) Mesures d'Indices de réfraction.

Nous avons vu que l'intensité de la lumière diffusée est proportionnelle à $\left(\frac{dn}{dc}\right)^2$ et le coefficient de diffusion de translation Δ_1 à N^2. Pour calculer M et Δ_1 il est donc nécessaire de connaître, avec le maximum de précision la variation de l'indice de réfraction des solutions étudiées, en fonction de la concentration.

Nous avons utilisé pour cette mesure un interféromètre du type RAYLEIGH ([56]).

La précision obtenue sur $\frac{dn}{dc}$, est d'environ 0,5 %.

e) Sédimentation.

Si M est la masse de la particule, ω la vitesse de rotation, x la distance au centre, la vitesse de sédimentation $\frac{dx}{dt}$ sera égale à :

$$\frac{dx}{dt} = \frac{M\omega^2 x}{f}$$

f est le coefficient de frottement hydrodynamique.

Si l'on tient compte de la poussée hydrostatique et que l'on remplace f par $\frac{kt}{\Delta}$ on obtient :

$$M = \frac{kTs}{(1 - V_{sp}\rho)\Delta} \qquad (8)$$

C'est la relation établie par SVEDBERG ([34])

$s = \frac{dx/dt}{\omega^2 x}$ est le coefficient de sédimentation

V_{sp} est le volume spécifique partiel de la particule

ρ la densité de la solution.

Nous avons utilisé pour la mesure du coefficient de sédimentation une ultracentrifugeuse Spinco (modèle E). Le dispositif optique est du type PHILPOT et SWENSON ([46,57]) à lentille plan cylindrique.

Le calcul de la constante de sédimentation se fait à partir de la formule

$$s = \frac{dx/dt}{x \cdot \omega^2} \quad \text{ou} \quad s = \frac{\log_e \frac{x_2}{x_1}}{(t_2 - t_1) \cdot \omega^2}$$

x est la distance, au temps t, du maximum du gradient de concentration, à l'axe de rotation.

$\omega = 2\pi T$ est la vitesse angulaire (T est le nombre de tours par secondes).

La vitesse de sédimentation s, varie en fonction de x car en chaque plan x règne une pression hydrostatique $p(x)$ à laquelle correspond une valeur de la viscosité et de la densité du solvant. Cependant dans le domaine étroit des valeurs de x expérimentales, OTH et DESREUX ([58]) ont montré que le plus souvent, log x en fonction de t est rectiligne par compensation partielle de deux effets.

D'autre part MOSIMAN et SIGNER ([59]) ont montré que la correction de pression hydrostatique est toujours faible dans le cas des solutions aqueuses. Nous n'en tiendrons pas compte et calculerons s à partir de la pente de la droite log x en fonction de t. Cette méthode est employée par de nombreux auteurs ([60,61]).

La précision obtenue sur la valeur de s est de 1 à 2 %.

On effectuera sur cette valeur de s, les corrections de température et de viscosité, d'après la formule classique : ([62])

$$s_{\text{eau, }20°} = s_{t°} \cdot \underbrace{\frac{\eta^0_{t°}}{\eta^0_{20}} \cdot \frac{\eta_{t°}}{\eta^0_{t°}} \cdot \frac{1 - V_{20} \cdot \rho^0_{20}}{1 - V_{t°} \cdot \rho_{t°}}}_{k} \qquad (9)$$

η^0 : viscosité de l'eau
η : viscosité du solvant utilisé
V : volume spécifique partiel
ρ^0_{20} : densité de l'eau à 20°
$\rho_{t°}$: densité du solvant à t°.

L'estimation de la température de l'expérience sera faite en admettant un refroidissement du rotor de 1°, pendant l'accélération (de 0 à 60 000 t.m.) et un échauffement de 1°, pendant la décélération. Ce sont les valeurs admises par WAUGH et YPHANTIS ([63]) et par BIANCHERIA et KEGELES ([64]).

f) Préparation des solutions.

Mise en solution. Dialyse :

La sérumalbumine commerciale utilisée (voir IIe Partie) se présentant sous l'aspect d'une poudre purifiée, à peu près exempte de sels, il suffit de dissoudre cette poudre dans la solution saline de force ionique désirée. La sérumalbumine étant plus soluble à froid, on laisse la préparation quelques heures à la chambre froide, puis on ajuste au volume désiré.

Dans certains cas il est nécessaire de dialyser la solution contre le solvant jusqu'à obtenir l'équilibre complet des sels.

Détermination des concentrations :

Nous avons utilisé pour déterminer les concentrations en protéine, soit l'extrait sec à 110°, jusqu'à poids constant, soit le dosage d'azote.

L'extrait sec est utilisable pour les solutions de

protéines dans l'eau pure. Dans le cas des solutions salines le dosage d'azote est préférable.

Le pourcentage d'azote contenu dans la protéine est déterminé sur une solution de protéine dialysée contre de l'eau pure. On détermine par micro-Kjeldahl l'azote correspondant à un certain poids sec de protéine. On en déduit le pourcentage. C'est cette valeur que l'on utilisera par la suite pour la détermination des concentrations.

La précision obtenue sur *c*, est de 0,5 à 1 %.

Mesure du pH*:*

Les mesures de pH ont été effectuées avec un pH mètre « Metrohm » au 1/100. L'électrode de référence est une électrode au calomel, la seconde une électrode de verre.

Les solutions sont ajustées au pH désiré par HCl ou NaOH de même molarité que la solution saline dans laquelle la protéine est dissoute.

Pour les solutions dans l'eau, on a utilisé HCl ou NaOH N/10.

Filtration. Purification des solutions:

Les solutions de protéines ajustées au pH désiré sont filtrées sur verre frité. Le meilleur procédé consiste à utiliser un filtre de Goosch adapté sur une fiole à succion, en appliquant une légère aspiration. On évitera autant que possible la formation de mousse.

Pour les mesures de viscosité, il est nécessaire de filtrer ainsi chaque solution de protéine avant de l'introduire dans le viscosimètre.

Notons qu'il est nécessaire également de procéder à un nettoyage complet du viscosimètre entre chaque mesure.

Pour les mesures de diffusion de la lumière, les solutions filtrées, sont en outre centrifugées pendant une heure à 15 000 tours, pour en assurer le dépoussièrage.

II. — ÉTUDE DE LA SERUMALBUMINE AU POINT ISOIONIQUE

A. Description de l'échantillon.

Les échantillons de sérumalbumine que nous avons étudiés proviennent de deux préparations de « Crystallized bovine Plasma Albumin » des laboratoires Armour de Chicago. (Lot R 370 295 B List 29 637 Lot M 66 909 List 2 266).

Cette fraction du plasma est décrite par les Laboratoires Armour, comme étant une proteine hautement purifiée, employée comme protéine de référence pour les analyses chimiques et les études à l'ultracentrifugeuse et à l'électrophorèse.

La protéine en poudre contiendrait moins de 0,01 % de globulines, moins de 1 % de cendres et son taux d'humidité serait inférieur à 5 %.

Nous avons observé que l'humidité de la poudre, même conservée en flacons clos, atteint rapidement une valeur voisine de 11 %.

Le dosage d'azote, effectué par micro-Kjeldahl (*) sur une solution non dialysée donne un taux d'azote voisin de 15,6 %. Après électrodialyse on trouve une valeur légèrement plus élevée (15,9 %). La précision sur le dosage d'azote étant d'environ 1 %, on peut admettre que la légère augmentation après électrodialyse est dûe à l'élimination de petites quantités de sels minéraux non azotés.

Le pH des solutions de sérumalbumine dans l'eau est de 5,12. Après électrodialyse il est de 4,93. Celui des solutions dans le chlorure de sodium 0,15 et 0,6 M est de 5,32 et 5,40. Ces différentes valeurs de pH définissent le point isoionique de la protéine pour la force ionique considérée. Notons que le déplacement du point isoionique de la sérumalbumine, vers les pH basiques, quand on ajoute du chlorure de sodium, indique une fixation sélective des ions Cl^- par rapport aux ions Na^+.

B. Contrôle d'homogénéité à l'ultracentrifugeuse.

Les principes exposés dans la Ire partie, n'étant valables que dans le cas des solutions monodispersées, nous avons d'abord procédé au contrôle de l'homogénéité de nos échantillons par sédimentation à l'ultracentrifugeuse.

La figure 3 donne les diagrammes de sédimentation des deux préparations dans des conditions identiques :

Sérumalbumine en NaCl	0,15 M p_H 5,3.
Concentration	1 g/100 cc.
vitesse du rotor	59 780 tours/minute (γ = 240 000 g.)

Les temps *t* sont exprimés à partir du début de la régulation.

Ces diagrammes mettent clairement en évidence, la présence en faible proportion d'un composant plus lourd que la sérumalbumine.

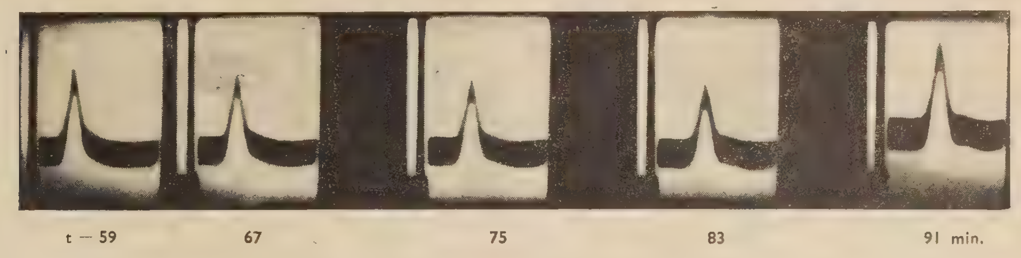
Si l'on admet que le gradient $\frac{dn}{dc}$ de l'indice de réfraction par rapport à la concentration est le même pour les deux constituants, on sait que l'aire correspondant à chaque pic est proportionnelle à la concentration ([65]) — à condition toutefois, qu'il

(*) Ce dosage et toutes les analyses chimiques nécessitées par notre travail ont été effectuées au service de Biologie du C.R.M., sous la direction de M. Vendrely que je tiens à remercier ainsi que ses collaborateurs.

n'y ait pas d'entraînement réciproque — ce que nous admettrons.

donc pas lieu de tenir compte de l'effet JOHNSTON-OGSTON [66].

PRÉPARATION n° 66909.



PRÉPARATION n° 370295.

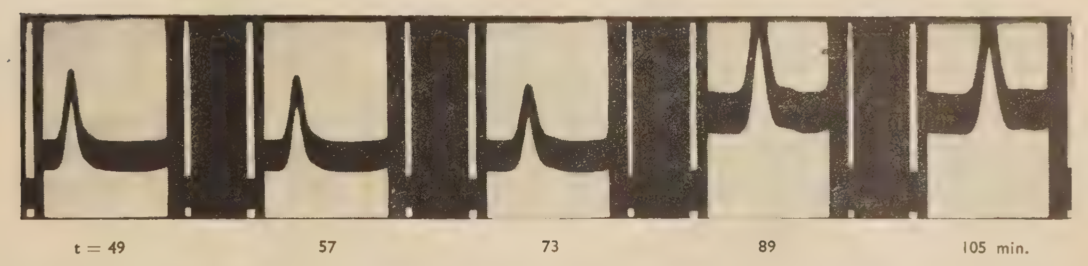


Fig. 3.

Les rapports d'aires effectués au planimètre d'Amsler sur 15 diagrammes (Exemple : Figure 4) donnent les pourcentages suivants de composant lourd :

8,3 — 11,8 — 9,1 — 5,6 — 6,7 — 6,2 — 6,3 — 5,7 — 7,3 — 7,4 — 9,4 — 10,3 — 7,2 — 9,8 — 5,5. %.

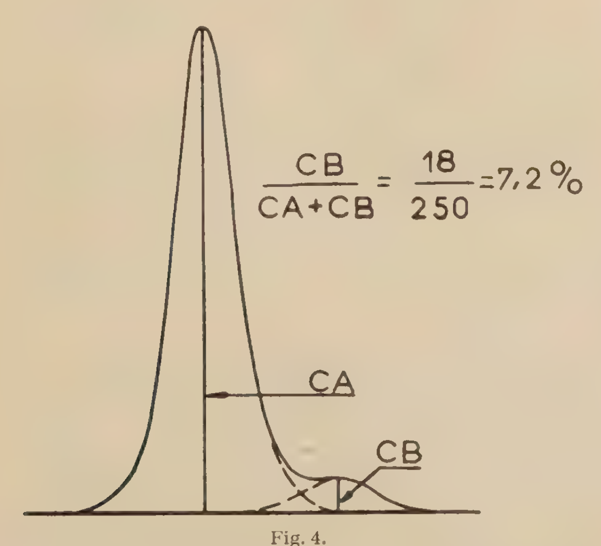


Fig. 4.

Il n'y a pas de variation systématique du rapport, au cours du temps, ni avec la concentration. Il n'y a

La moyenne des rapports est de : 7,8 (± 1,4) %

Il n'apparaît pas non plus de différence sensible entre les deux échantillons.

Nous admettrons donc que ceux-ci sont composés d'environ 92 % de sérumalbumine et 8 % d'une « *impureté* » de masse moléculaire supérieure.

Signalons, que l'existence de ce composant lourd a été reconnue par de nombreux auteurs qui utilisent une sérumalbumine de même provenance [14, 19, 28, 67, 68, 69, 70].

E. SCHULTZE fait la même observation sur des échantillons de sérumalbumine humaine [71].

Enfin, dans une étude sur l'hétérogénéité des sérumalbumines, en général, HUGHES [72] fait remarquer que celle-ci se manifeste habituellement par une légère asymétrie du diagramme de sédimentation, mais que pour de « mauvaises » préparations on observe un pic distinct avec une constante de sédimentation attribuable à un dimère d'albumine.

La proportion de ce composant serait fonction de l'âge et de l'histoire passée de l'échantillon. En général elle est inférieure à 10 %. Dans une bonne préparation elle est probablement inférieure à 5 %.

HUGHES conclut, que « malgré cette évidence d'hétérogénéité, les propriétés de la sérumalbumine, étudiées par la plupart des auteurs, ont été attribuées à un composant unique » [72].

L'un des buts de ce travail étant de caractériser la molécule de sérumalbumine avec le maximum de

précision, nous avons estimé qu'il était nécessaire de tenir compte de l'existence de ce composant lourd. Autrement dit nous allons considérer maintenant les solutions étudiées comme des mélanges de deux composants A et B à 92 % de A et 8 % de B.

Dans ce cas, les grandeurs mesurées ne seront pas, en général, attribuables à la sérumalbumine seule, mais exprimeront des valeurs moyennes.

Nous allons maintenant indiquer comment on peut en tirer les valeurs relatives à chaque composant.

C. Méthode d'étude du mélange.

a) Signification des grandeurs mesurées.

1. *Constante de sédimentation :*

Si l'on admet qu'il n'y a pas d'entraînement réciproque, les constantes de sédimentation s_A et s_B correspondant aux deux constituants A et B, peuvent être calculées en principe à partir de la vitesse de déplacement de chaque pic.

Cependant, pour pouvoir effectuer ce calcul avec précision, il est nécessaire que chaque pic soit bien distinct et que la position de son maximum soit bien définie. S'il en est bien ainsi pour le constituant principal A, on voit qu'il n'en est pas de même pour le constituant B (fig. 4), auquel correspond seulement une sorte d'irrégularité de la courbe. Le calcul de s_B ne sera donc qu'approximatif, il est préférable de ne pas faire appel à cette valeur expérimentale et, dans ces conditions, le diagramme de sédimentation nous fournira une seule valeur expérimentale, la constante s_A, relative à la sérumalbumine.

2. *Constante de diffusion de translation :*

Nous avons vu (1re partie) que dans le cas d'un milieu polydispersé les deux valeurs Δ_1, Δ_2 obtenues expérimentalement sont des valeurs moyennes.

Elles sont facilement calculables dans le cas particulier d'un mélange à deux constituants A et B.

Le calcul a été fait par M. Daune et L. Freund [73]. Nous en rappellerons le résultat : si l'on désigne par :

$k = \frac{C_A}{C_B}$ le rapport des concentrations

Δ_A et Δ_B les coefficients de diffusion des deux constituants

et si l'on pose :

$$u = \Delta_A^{-1/2} \qquad v = \Delta_B^{-1/2}$$

on trouve :

$$\Delta_1 = \frac{(k+1)^2}{(ku+v)^2} \qquad \Delta_2 = \frac{ku+v}{ku^3+v^3} \tag{10}$$

Dans le cas général, l'expérience fournit deux valeurs distinctes Δ_1 et Δ_2. Il est alors possible, à partir des valeurs expérimentales Δ_1, Δ_2 et k de calculer les valeurs Δ_A et Δ_B correspondant aux constituants A et B.

Il faut remarquer maintenant que la précision des mesures ne permet pas de déterminer Δ_1/Δ_2 à mieux de 2 %. Donc, si la polydispersité est suffisamment faible — ce qui est le cas du mélange que nous étudions — on pourra avoir :

$$1 < \Delta_1/\Delta_2 < 1{,}02$$

L'expérience donne alors $\Delta_1 = \Delta_2 = \overline{\Delta}$, comme si la solution ne contenait qu'un constituant de constante de diffusion moyenne $\overline{\Delta}$.

Dans ces conditions l'analyse précédente n'est plus possible. Cependant on doit remarquer que les coefficients Δ_1 et Δ_2 ne sont pas égaux à $\overline{\Delta}$, mais qu'on a toujours :

$$\Delta_A > \Delta_1 = \Delta_2 > \Delta_B \text{ [73]}$$

Il est clair que $\overline{\Delta}$ est une fonction de Δ_A Δ_B et k. Celle-ci est exprimée par exemple par l'équation (10) où $\Delta_1 = \overline{\Delta}$. On a ainsi :

$$\frac{\Delta_A}{\overline{\Delta}} = \left[C_A + C_B \left(\frac{\Delta_A}{\Delta_B} \right)^{1/2} \right]^2 \tag{11}$$

Cette relation permet de calculer Δ_A, si l'on connaît $\frac{\Delta_A}{\Delta_B}$.

3. *Diffusion de la lumière :*

Dans le cas particulier d'un mélange de deux constituants A et B, la masse moyenne $\overline{M}_p$ (voir 1re partie) s'exprime en fonction des masses M_A et M_B par la relation :

$$M_p = \frac{C_A M_A + C_B M_B}{C_A + C_B} \tag{12}$$

4. *Viscosité :*

La viscosité spécifique d'un mélange de deux composants s'exprime en fonction des viscosités spécifiques η_A et η_B des composants par la relation :

$$\eta_{sp} = C_A \eta_A + C_B \eta_B$$

d'où en divisant par C est en faisant tendre C vers O

$$[\eta] = C_A[\eta_A] + C_B[\eta_B] \tag{13}$$

$[\eta_A]$ et $[\eta_B]$ étant les viscosités intrinsèques des composants.

Remarque :

Avant d'aller plus loin, remarquons que les expressions de $\overline{\Delta}$ et de $[\eta]$ peuvent être transformées dans un cas particulier important.

On sait en effet que le coefficient de diffusion Δ est une fonction définie des dimensions d'une particule. Considérons par exemple le cas d'un ellipsoïde de révolution. Δ est une fonction du volume V et de l'allongement p de l'ellipsoïde.

On peut écrire : $V = Mv_{sp}$
et ainsi, pour un ensemble de particules de même forme, de même allongement p et de même volume spécifique v_{sp}, Δ est une fonction définie et univoque de la masse, donnée dans ce cas particulier par :

$$\Delta = KM^{-1/3}$$

De même pour la viscosité :

$$[\eta] = K'M^0 = K$$

On voit ainsi que, pour un même groupe de substances, on peut écrie :

$$\Delta = KM^{-\alpha} \quad \text{et} \quad [\eta] = K'M^{\alpha}$$

L'expérience montre que ces relations sont tout-à-fait générales et s'appliquent également au cas des molécules en chaînes.

Cela posé, si les composants A et B appartiennent au même groupe de molécules on a :

$$\begin{cases} \Delta_A = KM_A^{-\alpha} \\ \Delta_B = KM_B^{-\alpha} \end{cases} \qquad \begin{cases} [\eta_A] = K'M_A^{\alpha'} \\ [\eta_B] = K'M_B^{\alpha'} \end{cases}$$

et les relations (11) et (13) deviennent

$$\frac{\Delta_A}{\overline{\Delta}} = \left[C_A + C_B \left(\frac{M_B}{M_A}\right)^{\alpha/2} \right]^2 \qquad (11')$$

$$\frac{[\eta]}{[\eta_A]} = C_A + C_B \left(\frac{M_B}{M_A}\right)^{\alpha'} \qquad (13')$$

Ces deux relations permettent de déterminer Δ_A et $[\eta]_A$ à partir des valeurs moyennes $\overline{\Delta}$ et $[\eta]$ à condition de connaître, le rapport des masses des composants ainsi que les coefficients α et α'.

b) Méthode d'analyse.

Nous avons vu (1re partie p. 379) que pour déterminer la forme et les dimensions d'un composant unique en solution, celui-ci devait être défini par les trois paramètres M, Δ, $[\eta]$.

Dans le cas présent du mélange de deux constituants, il nous faudra connaître les six paramètres : M_A, M_B; Δ_A, Δ_B; $[\eta_A]$, $[\eta_B]$.

Nous avons pour calculer ceux-ci les quatre données expérimentales : s_A, $\overline{\Delta}$, M_p et $[\eta]$.

$$s_A = \frac{M_A \cdot \Delta_A(1 - V_{sp}\rho)}{RT}$$

$$\overline{\Delta} = \Delta_A \left[C_A + C_B \left(\frac{\Delta_A}{\Delta_B}\right)^{1/2} \right]^{-2}$$

$$\overline{M}_p = \frac{C_A M_A + C_B M_B}{C_A + C_B}$$

$$[\eta] = [\eta_A] \left[C_A + C_B \frac{[\eta_B]}{[\eta_A]} \right]$$

Les concentrations C_A et C_B étant connues par ailleurs (voir IIe partie p. 385) il reste six inconnues et quatre relations entre celles-ci.

Le problème est donc indéterminé, mais nous allons montrer qu'il est possible d'en trouver une solution approchée valable parce que d'une part le composant B est en concentration faible par rapport à A et d'autre part dans le cas où les composants M_A et M_B appartiennent au même groupe, c'est-à-dire dans le cas où les équations (11′) et (13′) sont applicables.

En effet, $\overline{\Delta}$ et Δ_A sont des grandeurs voisines. Si l'on considère le milieu comme un milieu monodispersé dont la constante de sédimentation est s_A et le coefficient de diffusion $\overline{\Delta}$, en combinant ces deux données par la méthode de SVEDBERG (Formule (8) p. 383); on trouve la masse fictive correspondante M'_A.

Puisque $\overline{\Delta}$ est inférieur à Δ_A
on aura :

$$M'_A > M_A$$

En portant M'_A dans l'expression (12) de M_p on en tire une masse fictive M'_B du second constituant.

On a :

$$M'_B < M_B$$

D'où

$$\frac{M'_B}{M'_A} < \frac{M_B}{M_A}$$

En portant la valeur de $\frac{M'_B}{M'_A}$ dans l'expression (11′) de Δ_A, on en tire — si l'on connaît α — une valeur Δ'_A, laquelle associée à s_A fournit une nouvelle valeur M''_A, d'où l'on tire selon la même méthode une valeur M''_B, puis le rapport $\frac{M''_B}{M''_A}$ et une nouvelle valeur Δ''_A, et ainsi de suite.

On obtient ainsi par cette méthode d'approximations successives une série de valeurs

$$M'_A \quad M''_A \ldots M'_B \, M''_B \ldots \Delta'_A \Delta''_A$$

dont la limite fournit les valeurs M_A, M_B, Δ_A cherchées.

A partir de ces trois valeurs on tire Δ_B de l'ex-

pression :

$$\frac{\Delta_A}{\Delta_B} = \left(\frac{M_B}{M_A}\right)^{\alpha}$$

D'autre part, les composants A et B appartenant au même groupe de molécules vérifiant la relation

$$\Delta = KM^{-\alpha}$$

il s'ensuit que : $[\eta] = K'M^{\alpha'}$

d'où — si l'on connaît α' — les valeurs de $[\eta_A]$ et $[\eta_B]$ d'après la relation (13′).

En conclusion pour résoudre le problème particulier à nos échantillons de sérumalbumine, il nous faut admettre l'hypothèse selon laquelle le constituant B est une protéine du même groupe que la sérumalbumine.

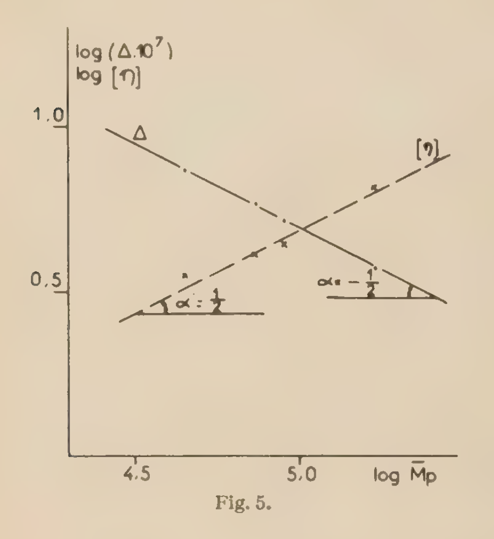


Fig. 5.

Puis, il nous faut connaître — au moins approximativement — les cœfficients α et α'.

La première hypothèse se justifie assez facilement, puisqu'on sait que la proportion de composant lourd dans les échantillons de sérumalbumine, augmente au cours du temps. Le composant B serait donc un polymère d'albumine (dimère, trimère...) ou un mélange de ceux-ci.

D'autre part, si l'on porte log Δ et log $[\eta]$ en fonction de log M, pour les protéines globulaires suivantes : ovalbumine, sérumalbumine, β_1-globuline, γ-globuline, on obtient deux droites de pente respectivement voisines de $-1/2$ et $+1/2$ (fig. 5, Tableau I).

On peut donc admettre pour les échantillons de sérumalbumine : $\alpha = 1/2$ $\alpha' = 1/2$.

Nous ajouterons qu'il est facile de montrer par le calcul (voir appendice) que le rapport $\Delta_A/\bar{\Delta}$ est peu sensible aux variations de α ; ce qui justifie la méthode de calcul précédemment exposée, en admettant même que α ne soit connu qu'avec une certaine incertitude. Il en est de même pour α' qui n'intervient aussi que dans un terme correctif.

D. Application à l'échantillon de serumalbumine Armour.

a) Données expérimentales.

Tous les résultats qui vont suivre ont été obtenus sur des solutions de sérumalbumine dans le chlorure de sodium 0,15 M à pH 5,32 et ramenés à 20°.

TABLEAU I

	$\bar{M}_p$	$\Delta . 10^7$	$[\eta]$	Log $\bar{M}_p$	Log $(\Delta . 10^7)$	Log $[\eta]$
	—	—	—	—	—	—
Ovalbumine................	45 000	7,32	3,52	4,6532	0,8633	0,5465
Sérumalbumine............	74 000	5,84	4,05	4,8692	0,7664	0,6074
β_1-globuline	90 000	5,14*	4,36*	4,9542	0,7109	0,6394
γ-globuline (totale)..........	170 000	3,70 (*)	6,44 (*)	5,2304	0,5682	0,8089

(*) Mesures effectuées au laboratoire par Mme JUNG.

TABLEAU II

N° de l'échantillon	c g %	Tre moyenne du rotor	p	$s_{t°} . 10^{13}$	k	$s . 10^{13}$ eau, 20°
—	—	—	—	—	—	—
66 909	0,38	20	432	4,22	1,03	4,35
66 909	0,50	19,85°	424	4,15	1,034	4,29
66 909	0,76	19,3°	415	4,06	1,048	4,25
66 909	1,0	18,7°	402	3,93	1,064	4,18
370 295	1,0	20,35°	422	4,13	1,021	4,22

(p) désigne la pente des droites log x en fonction de t.

1. *Constante de sédimentation :*

Le tableau II et la figure 6 donnent les résultats obtenus en fonction de la concentration.

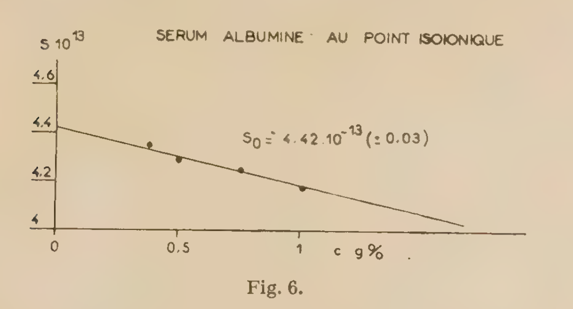


Fig. 6.

Nous avons porté dans le tableau II, la valeur du terme correctif k (voir formule (9) p. 383). On trouve :

$$s_{\text{eau, }20^\circ} \cdot 10^{13} = 4{,}42\ (\pm 0{,}03) - 0{,}23\ (\pm 0{,}04)\ C$$

Nous retiendrons la valeur du coefficient de sédimentation pour C = 0.

$$s^o_{\text{eau, }20^\circ} = 4{,}42\ \text{S}\ (\pm 0{,}03)$$

(S est l'unité SVEDBERG).

Notons l'excellent accord de cette valeur expérimentale avec les résultats les plus récents cités par HARRINGTON, JOHNSON, OTTEWILL [33].

$s^o_{\text{eau, }20^\circ}$ =
- 4,42 S (CREETH) [20]
- 4,38 S (KEGELES et GUTTER) [74]
- 4,45 S (HARRINGTON, JOHNSON et OTTEWILL)

TABLEAU III

Tre : 20° $\frac{\eta \text{NaCl}}{\eta \text{ eau}} = 1{,}013.$

Nº de l'échantillon	c g %	$\Delta_1 . 10^7$	$\Delta_2 . 10^7$
—	—	—	—
370,295	0,3	—	5,70
370,295	0,6	—	5,75
370,295	0,6	—	5,80
66,909	0,24	5,80	5,74
66,909	0,26	5,79	5,74
66,909	0,3	—	5,84
66,909	0,35	5,70	5,74
66,909	0,48	5,80	5,74
66,909	0,6	—	5,77
67,704	0,6	—	5,77

Moyenne : 5,76 (± 0,04)
$\Delta_2 . 10^7_{\text{ eau, }20^\circ} = 5{,}84\ (\pm 0{,}04)$

A la précision des mesures la solution se comporte comme une solution monodispersée et $\Delta_1 = \Delta_2$. Nous retiendrons la valeur Δ_2 comme il a été dit dans la première partie.

Dans l'intervalle des concentrations utilisées on trouve que Δ est indépendant de c.

La valeur moyenne obtenue est

$$\Delta^o_{\text{eau, }20^\circ} = 5{,}84\ (\pm 0{,}04) \cdot 10^{-7}$$

Nous citerons les déterminations expérimentales les plus récentes, du coefficient de diffusion de la sérumalbumine bovine en solution saline, en faisant remarquer l'extrême divergence des résultats.

$\Delta^o_{\text{eau, }20^\circ} . 10^7$ =

$6{,}14_8\ (\pm 0{,}02_2)$	CREETH [20]
5,74 (Valeur ramenée à 20°)	LONGSWORTH [75]
5,49	MAC KENZIE [76]
5,89 — 5,93 — 5,99 (Valeurs non extrapolées)	AKELEY et GÖSTING [67]
5,86-5,90	WAGNER et SCHERAGA [70]

2. *Constante de diffusion de translation :*

Nous donnons dans le tableau III et la figure 7 l'ensemble des valeurs obtenues sur les deux échantillons.

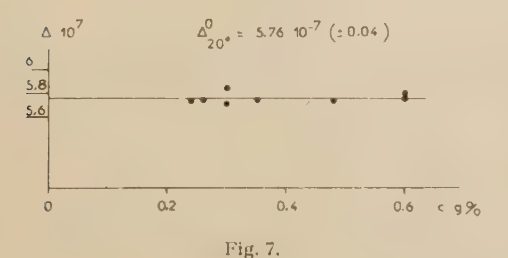


Fig. 7.

3. *Diffusion de la lumière :*

Les résultats de mesure figurent dans le tableau IV.

La courbe $\frac{c}{I - I_0}$ en fonction de c (pour $\theta = 90°$) est linéaire et s'extrapole à

$$\left(\frac{c}{I - I_0}\right)_{c=0} = 7{,}7_7\ (\pm 0{,}07) \cdot 10^{-6} \quad \text{(figure 8).}$$

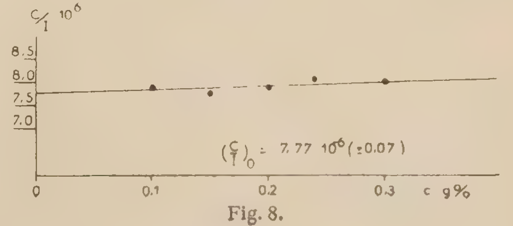


Fig. 8.

TABLEAU IV

	Lectures à 45°	Lectures à 90° Benzène : 100	Lectures à 135°	$\left(\frac{c}{I - I_0}\right) .10^6$ 90°	$\frac{(I - I_0)\ 45°}{(I - I_0)\ 135°}$
Solvant ($_0$I) Moy. :	44 45 44,3 44,4	13 13,3 13,15 13,15	28,6 28,3 28,5 28,5		
c = 0,1 % Moy. : $I - I_0$	305 310 306 307 262,6	140 139,5 140 140 126,85	300 300 296 299 270,5	7,88	0,97
c = 0,15 % Moy. : $I - I_0$	466 460 465 464 419,6	206 206 206 206 192,85	430 433 430 431 402,5	7,77	1,04
c = 0,20 % Moy. : $I - I_0$	600 600 595 598 553,6	266 266 265 266 252,85	570 570 565 568 539,5	7,90	$1{,}02_5$
c = 0,24 % Moy. : $I - I_0$	680 695 680 685 640,6	306 310 307 296,85	665 660 655 660 631,5	8,08	1,01
c = 0,30 % Moy. : $I - I_0$	850 850 845 848 803,6	386 385 383 383 370,85	825 825 825 825 796,5	8,08	1,01

La mesure de $\frac{dn}{dc}$ effectuée à l'interféromètre à 20° et pour la longueur d'onde utilisée ($\lambda = 5\,460$ Å) donne :

$$\frac{dn}{dc} = 0{,}185_6\ (\pm 0{,}5\ \%)$$

Notons l'accord de cette valeur avec celle de Halver-nutting brice ([19]) (0,1854).

Dans ces conditions si l'on appelle H le terme constant de la formule (7) p. 382 on obtient :

$$\left(\frac{Hc}{I}\right)_{c=0} = 1{,}35_2\ 10^{-5}$$

et

$$\overline{M}_p = 74\,000 \pm (2\,000)$$

Un grand nombre de valeurs ont été obtenues par la même méthode sur la sérumalbumine bovine. Nous les citons à titre d'exemple dans le tableau V.

TABLEAU V

$\overline{M}_p$	Auteurs	Références
73 000	Steiner	(77)
77 000	Doty et Steiner	(23)
78 900	Timasheff et Dintzis	(68)
72 000	Harrington et Johnson	(33)
76 400	Yang et Foster	(78)
70 — 76 000	Dandliker	(25)
74 — 84 000	Edsall et Edelhoch	(14)
70 — 72 000	Goring et Johnson	(79)
77 000	Reichman et Colvin	(80)

La divergence entre ces différentes valeurs est probablement essentiellement dûe à la variation de la quantité de composant lourd d'un échantillon à l'autre.

4. *Viscosité :*

La variation de $\frac{\eta_{sp}}{c}$ en fonction de c à 20° est

représentée par la figure 9

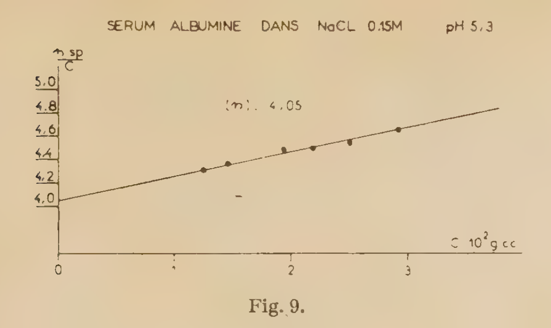


Fig. 9.

L'extrapolation à concentration nulle donne la valeur de la viscosité intrinsèque

$$[\eta] = 4{,}05 \pm (0{,}04) \quad (c \text{ exprimé en g par cm}^3)$$

Si nous comparons cette valeur, aux valeurs; 3,5; 3,8; 3,7; obtenues récemment par JIRGENSONS [81], YANG et FOSTER [78] TANFORD et BUZZEL [32], on constate qu'elle est sensiblement plus élevée. Mais, d'une part, les conditions de température sont assez différentes des nôtres (28° 6 et 25°) et d'autre part, les valeurs de 4,2; 4,3; 4,5 ont été obtenues par d'autres auteurs [82, 83, 84, 12]. Rappelons que dans le cas présent la valeur de $[\eta]$ est la somme des viscosités intrinsèques des deux constituants de nos échantillons. Donc les différences observées dans les valeurs mesurées de $[\eta]$ sont probablement dûes à la différence de pureté des échantillons.

b) Détermination de la masse moléculaire et des dimensions de la molécule de sérumalbumine.

A partir des valeurs expérimentales que nous venons de déterminer :

$$s_A = 4{,}42 \text{ S} \quad (\pm 0{,}03)$$
$$\bar{\Delta} = 5{,}84 \cdot 10^{-7} \, (\pm 0{,}04)$$
$$\bar{M}_p = 74\,000 \quad (\pm 2\,000)$$
$$[\eta] = 4{,}05 \quad (\pm 0{,}04)$$

qui sont relatives au mélange : 92 % de sérumalbumine (constituant A) et 8 % d'impureté (constituant B), de la valeur du volume spécifique partiel de la sérumalbumine :

$$V_{sp} = 0{,}734 \, (\pm 0{,}003) \quad [85]$$

et si l'on pose $\alpha = 1/2$ $\alpha' = 1/2$ l'application de la méthode précédemment exposée donne les résultats qui figurent dans le tableau VI.

TABLEAU VI

—	M_A	M_B	M_B/M_A	$\Delta_A \cdot 10^7$
1e approximation ...	69 000	131 000	1,9	5,84
2e approximation ...	67 150	152 775	2,28	6,00
3e approximation ...	66 635	158 700	2,38	6,05
4e approximation ...	66 512	160 110	2,41	6,06
5e approximation ...	66 430	161 050	2,42	6,07
6e approximation ...	66 410	161 290	2,43	6,07

On voit que l'ensemble est rapidement convergent et l'on peut admettre pour la masse et le coefficient de diffusion de la sérumalbumine les valeurs suivantes

$$M_A = 66\,400 \quad (\pm 1\,600)$$
$$\Delta_A = 6{,}07 \cdot 10^{-7} \, (\pm 0{,}04)$$

Remarquons que l'incertide sur la valeur de M_B est grande et que de ce fait la valeur :

$$M_B = 161\,300$$

est en bon accord avec l'hypothèse que le constituant B est constitué principalement par un dimère d'albumine.

La valeur de son coefficient de diffusion est :

$$\Delta_B = 3{,}89 \cdot 10^{-7}$$

A partir de la valeur du rapport $\frac{M_B}{M_A} = 2{,}43$ et de celle de $\alpha' = 1/2$ on trouve :

$$[\eta_A] = 3{,}88 \quad \text{et} \quad [\eta_B] = 6{,}07$$

La connaissance des trois paramètres M_A, Δ_A, $[\eta_A]$ relatif à la sérumalbumine, permet le calcul de l'expression Λt^3 (formule (5) p. 379).

On trouve dans le cas présent :

$$\Lambda t^3 = 2{,}31 \, (\pm 0{,}13)$$

Cette valeur est inférieure au minimum théorique qui est égal à 2,5 pour $p = 1$ c'est-à-dire pour des molécules de forme sphérique.

Il n'existe pas d'ellipsoïde de révolution soit aplati, soit allongé qui satisfasse à cette valeur.

Le modèle de l'ellipsoïde équivalent rigide ne semble pas convenir pour représenter la molécule de sérumalbumine. Serait-il par trop simplifié, la molécule présenterait-elle une autre symétrie ou une certaine déformabilité ?

Ce sont les questions auxquelles nous nous efforcerons de répondre, après avoir examiné les modifications des propriétés des solutions de sérumalbumine en fonction du pH et de la force ionique.

C'est cette étude que nous exposerons dans la IIe partie de notre travail.

APPENDICE I

Tableau des valeurs numériques des fonctions
$t(p)$, $\Lambda(p)$, $\Lambda(p).t^3(p)$,
pour des ellipsoïdes de révolution rigides.

Ellipsoïdes aplatis :

$p = \frac{a}{b}$	$t(p)$	$\Lambda(p)$	$\Lambda(p).t^3(p)$
1	1,0000	2,50	2,50
0,5	0,9597	2,85	2,52
0,2	0,8170	4,71	2,57
0,1	0,6859	8,04	2,59
0,05	0,5612	14,80	2,61
0,02	0,4211	35,0	2,61

Ellipsoïdes allongés :

$p = \frac{a}{b}$	$t(p)$	$\Lambda(p)$	$\Lambda(p).t^3(p)$
1	1,000	2,50	2,50
2	0,9578	2,91	2,56
3	0,8993	3,68	2,68
4	0,8460	4,66	2,82
5	0,7968	5,81	2,94
6	0,7610	7,10	3,13
8	0,6978	10,10	3,43
10	0,6481	13,63	3,71
12	0,6079	17,76	3,99
20	0,5010	38,6	4,85
30	0,4244	74,5	5,69
40	0,3748	120,8	6,36
50	0,3394	176,5	6,90

APPENDICE II

Influence d'une variation $d\alpha$ sur la valeur du rapport Δ_A/Δ.

Si l'on pose :

$$y = \frac{\Delta_A}{\Delta} \quad \text{et} \quad m = \frac{M_B}{M_A}$$

l'expression 11′ (page 387) devient :

$$y = \left[C_A + C_B\, m^{\alpha/2}\right]^2 = C_A\left[1 + \frac{1}{k}\, m^{\alpha/2}\right]^2$$

Posons :

$$u = 1 + \frac{1}{k}\, m^{\alpha/2}$$

d'où

$$m^{\alpha/2} = k\,(u - 1)$$

En différenciant il vient :

$$\frac{\alpha}{2} \log m = \log k + \log (u - 1)$$

$$\frac{d\alpha}{2} \log m = \frac{du}{u-1}$$

d'où

$$\frac{dy}{y} = 2\,\frac{du}{u} = 2\,\frac{du}{u-1}\cdot\frac{u-1}{u}$$

$$= \frac{m^{\alpha/2}}{k + m^{\alpha/2}} \cdot \log m \cdot \alpha\, \frac{d\alpha}{\alpha}$$

Avec les valeurs numériques $m = 2{,}43$ (page 391) et $k = C_A/C_B = 11{,}5$ (page 386) on trouve qu'à une erreur $\frac{d\alpha}{\alpha} = 0{,}2$ correspond une erreur $\frac{dy}{y} = 0{,}01$.

N° 41. — CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA MORPHOLOGIE DE LA SERUMALBUMINE EN SOLUTION ÉTENDUE

II. Effet de la variation du pH et de la force ionique.

par Madeleine CHAMPAGNE

[*Centre de Recherches sur les Macromolécules, Strasbourg.*]

SOMMAIRE

Dans une zone de pH allant de 10 à 3,2, les solutions de sérumalbumine restent limpides et stables au cours du temps. La masse moyenne $\overline{M}_p$,ne varie pas dans cet intervalle. Les variations de la viscosité et de la constante de diffusion de translation en fonction du pH sont interprétées par une variation du volume hydrodynamique; la molécule restant de forme sphérique.

Pour des pH < 3,2 on observe une floculation. Le floculat est de nature lipido-protéique. — Nous précisons les conditions d'élimination totale de ce lipide.

La protéine délipidée est étudiée à pH 2 et à pH 5,3. Le traitement à pH acide fait apparaître des aggrégats irréversibles, mais la masse de la sérumalbumine reste inchangée.

INTRODUCTION

Les solutions de sérumalbumine de faible salinité sont stables dans un très large intervalle de pH. Ce domaine devient plus étroit quand on augmente la force ionique de la solution.

On peut faire varier par exemple le pH des solutions de sérumalbumine dans l'eau, ou dans le chlorure de sodium 0,15 M, de 1 à 12 sans qu'intervienne de précipitation de la protéine. Par contre la sérumalbumine dans le chlorure de sodium 0,6 M, précipite à partir de pH 3,7 environ et dans les solutions molaires à partir de pH 4.

A l'intérieur même du domaine de stabilité de la protéine (le seul que nous étudierons), nous serons amenés à distinguer deux zones de pH :

— La première qui s'étend de pH 10 à pH 3,2 environ (ces limites varient légèrement avec la force ionique) dans laquelle les solutions restent limpides et stables au cours du temps.

— la seconde qui comprend les pH supérieurs à 10 et inférieurs à 3,2, dans laquelle les solutions se troublent et évoluent au cours du temps.

Nous n'avons pas étudié, pour des raisons que nous donnerons plus loin, les solutions de pH supérieurs à 10 mais nous avons porté une attention toute particulière à l'apparition d'un trouble opalescent dans les solutions de sérumalbumine très acides. Après caractérisation et élimination de cette « impureté » qui est, nous le montrerons, de nature lipido-protéique, nous étudierons les solutions de sérumalbumine, ainsi délipidées, à pH très acide, ainsi que la réversibilité de leurs propriétés lorsqu'on revient au pH isoionique.

Nous distinguerons donc dans la suite de notre exposé, deux zones de pH :

— la première que nous appellerons zone de limpidité,

— la seconde que nous appellerons zone de trouble.

A. — ÉTUDE DE LA ZONE DE LIMPIDITÉ: $3{,}2 \leqslant \text{pH} \leqslant 10$.

Nous avons étudié les solutions de sérumalbumine soit dans l'eau soit dans des solutions de chlorure de sodium de molarité variable.

Les variations de pH ont été obtenues par addition de solutions d'HCl ou NaOH, de même molarité que la solution saline, sans addition de tampon. Nous n'introduisons ainsi aucune variation dans la nature des ions en présence. Le pH des solutions obtenues en ajoutant de l'acide au chlorure de sodium

est stable. Celui des mélanges NaCl + NaOH varie assez rapidement au cours du temps, ce qui rend la plupart des mesures à pH basique difficiles ou impossibles. Nous avons donc étudié plus particulièrement la zone des pH acides.

Il est bien entendu, que toutes les données expérimentales qui vont suivre ont été obtenues au moyen des techniques décrites dans la première partie de ce travail et qu'elles sont relatives aux échantillons décrits précédemment, c'est-à-dire au mélange : 92 % de sérumalbumine et 8 % de composant lourd.

a) Données expérimentales.

1. — *Variation de la viscosité des solutions de sérumalbumine avec le* pH *et la force ionique.*

Les courbes donnant $\frac{\eta_{sp}}{c}$ en fonction de c pour différentes valeurs du pH et de la force ionique sont représentées par les figures 10 à 13.



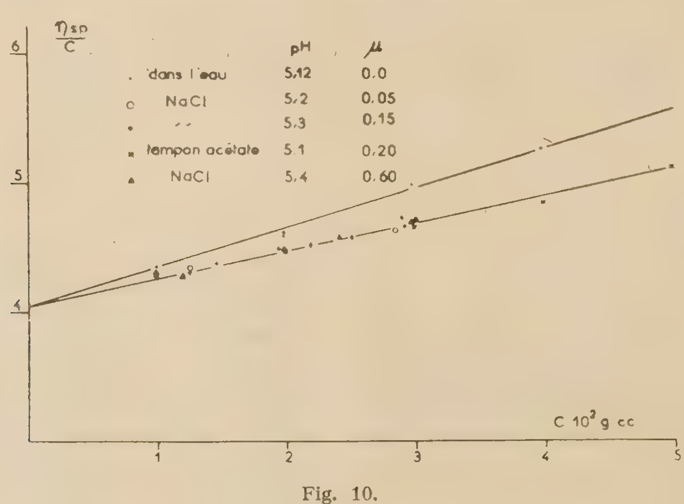


Fig. 10.

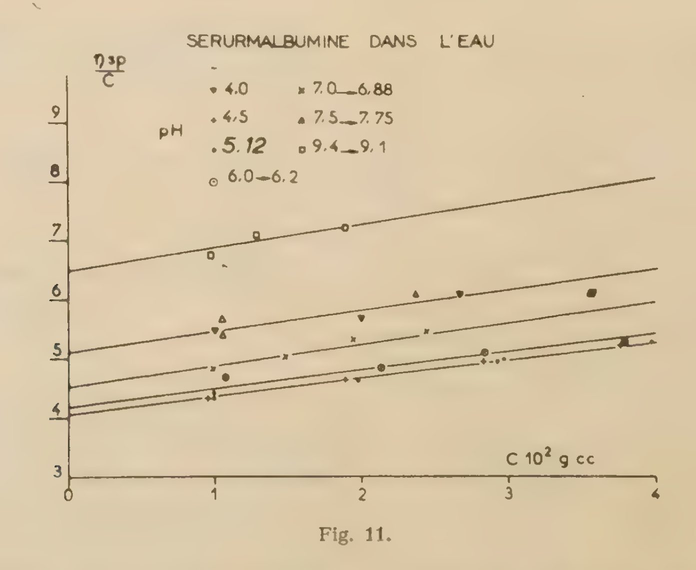


Fig. 11.

L'ensemble des résultats est résumé dans le tableau VII qui donne la viscosité intrinsèque [η] et la pente p

(des droites $\frac{\eta\, sp}{c}$ en fonction de c) pour différents pH et les 3 forces ioniques $\mu = 0$; 0,15; 0,6.

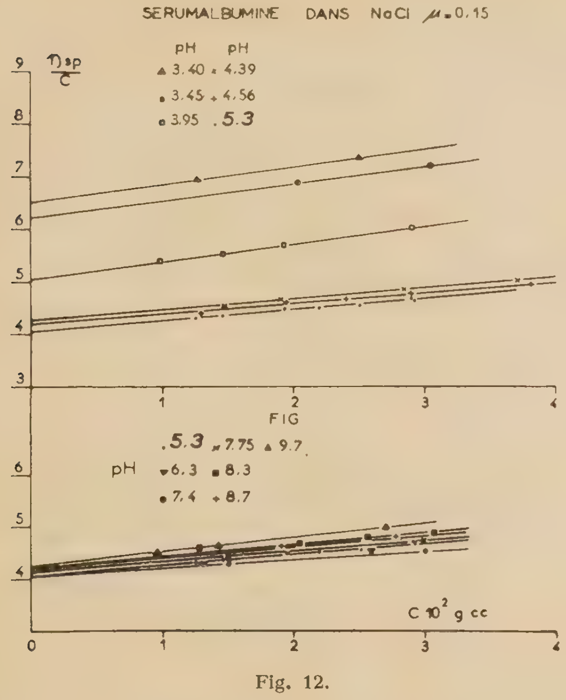


Fig. 12.

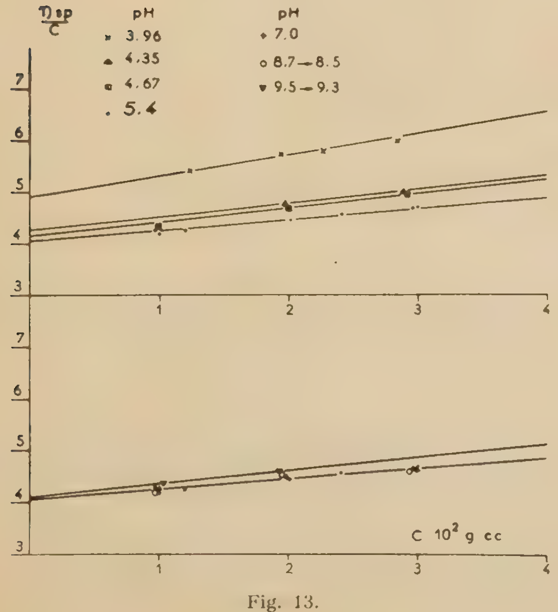
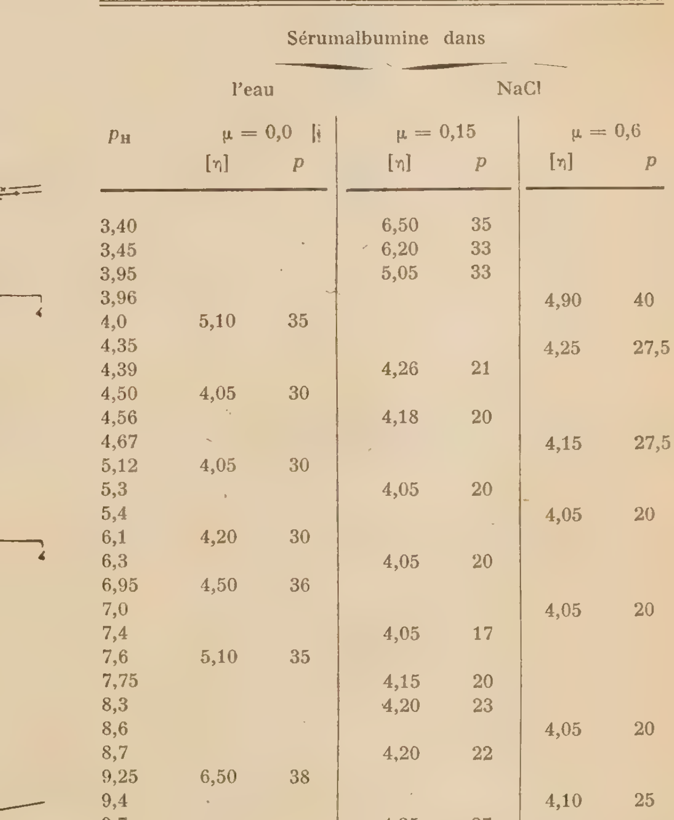


Fig. 13.

Rappelons que les concentrations sont exprimées en g par cm^3; et que toutes les mesures ont été faites à 20° (± 0°,05).



TABLEAU VII



	Sérumalbumine dans					
	l'eau		NaCl			
p_H	$\mu = 0,0$		$\mu = 0,15$		$\mu = 0,6$	
	[η]	p	[η]	p	[η]	p
3,40			6,50	35		
3,45			6,20	33		
3,95			5,05	33		
3,96					4,90	40
4,0	5,10	35				
4,35					4,25	27,5
4,39			4,26	21		
4,50	4,05	30				
4,56			4,18	20		
4,67					4,15	27,5
5,12	4,05	30				
5,3			4,05	20		
5,4					4,05	20
6,1	4,20	30				
6,3			4,05	20		
6,95	4,50	36				
7,0					4,05	20
7,4			4,05	17		
7,6	5,10	35				
7,75			4,15	20		
8,3			4,20	23		
8,6					4,05	20
8,7			4,20	22		
9,25	6,50	38				
9,4					4,10	25
9,7			4,25	27		

Les figures 14 et 15 enfin, illustrent la variation de [η] en fonction du pH pour les 3 forces ioniques envisagées et la variation de [η] en fonction de μ pour les 3 pH : 3,96; 5,3 et 9.

Ces résultats appellent les remarques suivantes :

1° La valeur de la viscosité est atteinte quasi-instantanément après ajustage du pH. Elle ne varie pas au cours du temps.

2° Toutes les courbes $\frac{\eta\, sp}{c}$ en fonction de c sont rectilignes.

3° La viscosité intrinsèque des solutions iso-ioniques de sérum albumine est indépendante de la

force ionique, mais la pente de la droite $\frac{\eta\, sp}{c}$ en fonction de c pour l'eau pure est nettement supérieure à celle de la droite correspondant aux solutions salines (fig. 10) ce qui indique — comme il était prévisible — l'existence d'interactions que la présence de sel diminue.

4° En dehors du point isoionique la viscosité des solutions de sérumalbumine varie avec la force ionique, mais elle atteint rapidement une valeur constante (fig. 15).

5° La viscosité des solutions salines de sérumalbumine est à peu près indépendante du pH depuis pH 10 jusqu'à pH 4,5. Au delà, elle augmente.

Notons qu'une variation analogue en fonction du pH a été trouvée par différents auteurs tant sur la sérumalbumine bovine que sur la sérumalbumine de cheval.

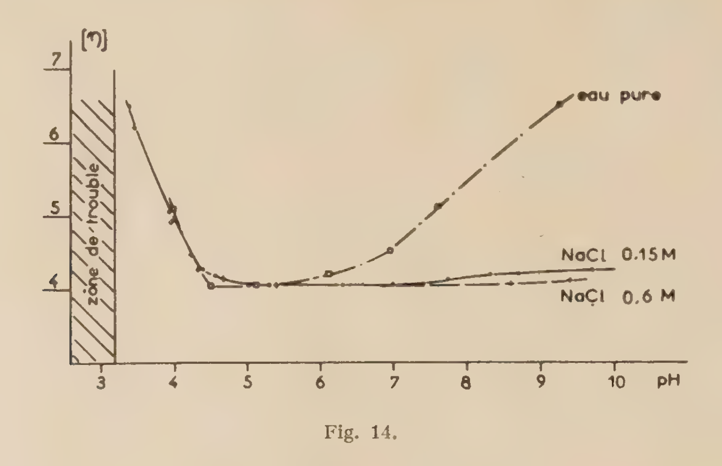


Fig. 14.

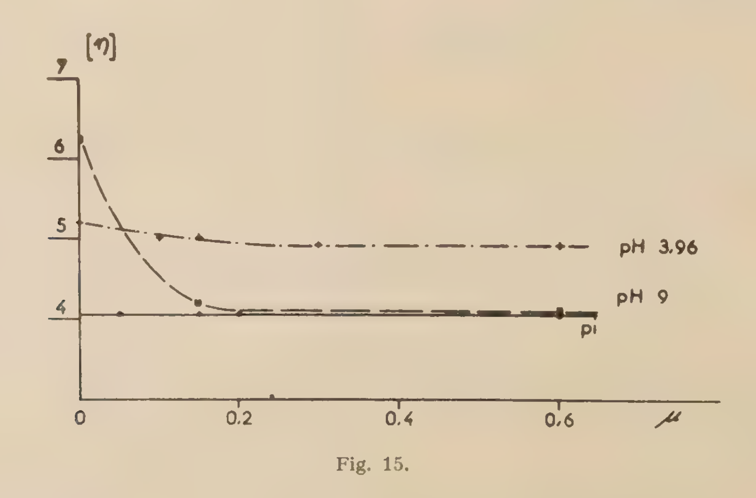


Fig. 15.

Nous citerons les travaux de Gavrilesco, Björnholm, Barbu et Machebœuf ([82, 83]), Yang et Foster ([78]), Tanford, Buzzel et leurs collaborateurs ([31, 32]).

2. — *Variation de la constante de diffusion de translation en fonction du* pH *et de la force ionique.*

Les figures 16 et 17 donnent les valeurs de Δ en fonction de la concentration pour la sérum-

albumine à différents pH et pour des solutions de force ionique 0,15 et 0,6.



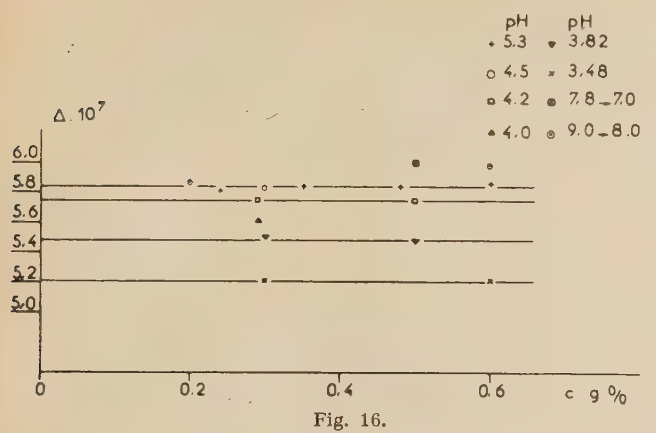


Fig. 16.

On remarquera que dans l'intervalle des concentrations étudiées, Δ est indépendant de *c*.

Δ désigne ici la valeur du coefficient de diffusion exprimée pour l'eau pure à 20°. Δ^0 représente la

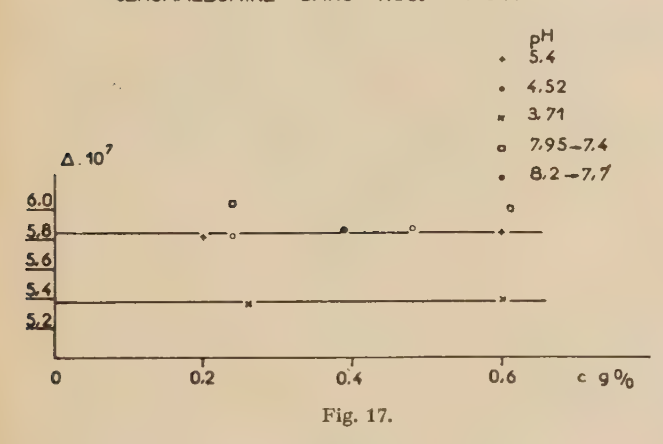


Fig. 17.

valeur extrapolée à concentration nulle. Les corrections de température et de viscosité ont été effectuées à partir de la relation

$$\Delta = \frac{KT}{f\eta_0}$$

(T : température absolue; η_0 : viscosité du solvant).

Notons encore que les valeurs de Δ sont les valeurs expérimentales Δ_2 calculées à partir de la pente des droites log $t^{3/2}/\delta t$ en fonction de $1/t$ (voir 1re partie p. 382).

Les valeurs de Δ_1 sont plus dispersées mais à la précision des mesures on peut dire que $\Delta_1 = \Delta_2$ dans toute la zone de pH.

Nous donnons à titre d'exemple le réseau des courbes obtenues pour 4 solutions de sérumalbumine dans le chlorure de sodium 0,15 M à pH 5,3 (fig. 18).

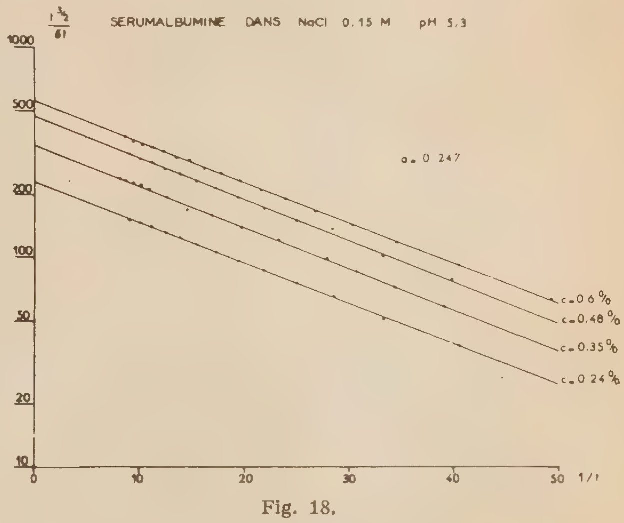


Fig. 18.

Les valeurs trouvées pour Δ_1 et Δ_2 sont les suivantes :

c g %	$\Delta_1 . 10^7$	$\Delta_2 . 10^7$
0,6	6,0	5,86
0,48	5,8	5,84
0,35	5,6	4,85
0,24	5,8	5,81

La précision sur Δ_2 est en général supérieuer à 1 %. Notons cependant une dispersion tout-à-

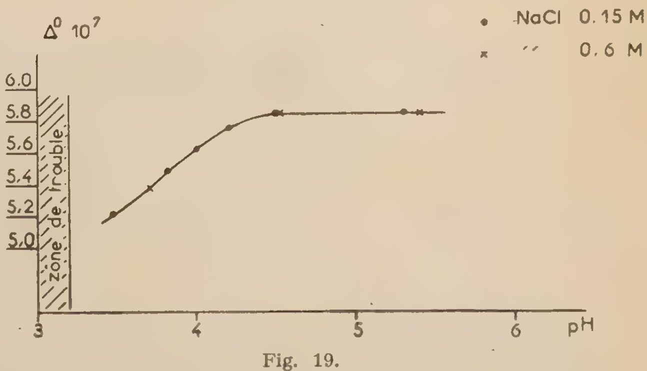


Fig. 19.

fait anormale des valeurs expérimentales pour les pH basiques. Celle-ci est probablement liée à la

forte variation de pH pendant la mesure. Nous ne tiendrons pas compte de ces valeurs très incertaines. Elles ne figurent pas dans le tableau VIII qui résume la variation de Δ^0 en fonction du pH. Celle-ci est représentée par la figure 19.

TABLEAU VIII

$\Delta_0 . 10^7$. — Sérumalbumine dans NaCl.

p_H	μ 0,15	0,6
5,4		5,84
5,3	5,84	
4,52		5,84
4,50	5,84	
4,2	5,75	
4,0	5,62	
3,82	5,48	
3,71		5,37
3,48	5,21	

Nous avons mis à part le cas des solutions de sérumalbumine dans l'eau. Nous avons montré en effet dans un précédent travail, que la détermination de Δ^0 ne pouvait être faite de façon précise en dehors du voisinage immédiat du point isoionique, à cause de la très forte variation de Δ en fonction de c [86].

Nous ne retiendrons donc que la valeur déterminée au point isoionique, pour lequel Δ est indépendant de c.

On trouve :

$$\Delta^0 = 5{,}90 . 10^{-7} (\pm 0{,}03).$$

Cette valeur est légèrement plus élevée que celle obtenue sur les solutions salines.

ionique et à pH 6,8, pour les 3 forces ioniques : 0,05; 0,1 et 0,2 et trouve cette valeur constante et égale à $6{,}14_8 . 10^{-7}$ (pour l'eau, à 20°).

Terminons par une remarque :

Les valeurs de Δ que nous trouvons ici sont inférieures à celles que nous avions trouvées précédemment sur un autre échantillon de sérumalbumine [86]. Il faut probablement attribuer cette différence à une proportion variable du composant lourd dans les échantillons; car Δ — nous le rappelons — représente une grandeur moyenne.

3. — *Mesures de Masse par diffusion de la lumière :*

La viscosité et le coefficient de diffusion de translation variant fortement pour les pH inférieurs à 4,5, il est nécessaire de vérifier, si cette variation est due à un changement de masse de la sérumalbumine.

C'est pourquoi nous avons effectué la mesure de la masse moyenne $\overline{M}_p$, sur des solutions de sérumalbumine dans NaCl 0,15 et 0,6 M et dans un domaine de pH allant de 5,4 à 3,5.

Les résultats — ainsi que la valeur expérimentale, du gradient de l'indice de réfraction par rapport à la concentration : $\frac{dn}{dc}$ — figurent dans le tableau IX.

Nous donnons à titre d'exemple (fig. 20) les courbes $\frac{c}{I}$ en fonction de c pour les 4 solutions étudiées en NaCl 0,15 M. Notons que toutes ces courbes sont des droites de faible pente supérieure à 0.

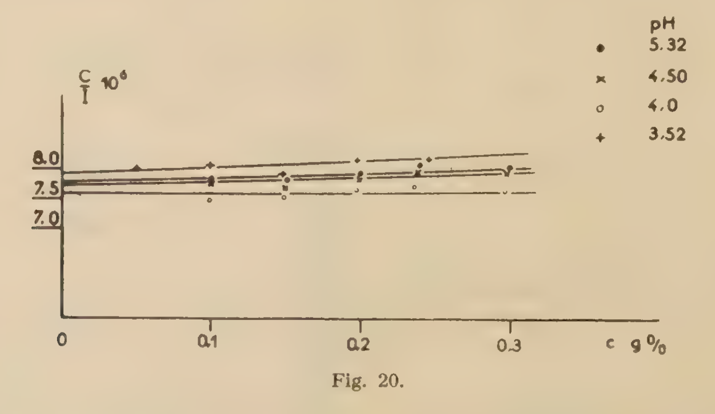


Fig. 20.

Notons enfin qu'une telle étude systématique de la variation du coefficient de diffusion de la sérumalbumine en fonction du pH et de la force ionique n'avait jamais été entreprise par d'autres auteurs. Les seules mesures faites, sont à notre connaissance, celle de Creeth [20], qui détermine Δ au point iso-

L'examen du tableau IX permet de conclure que la masse moyenne $\overline{M}_p$ ne varie pas dans l'intervalle de pH étudié.

La moyenne des 6 mesures est :

$$\overline{M}_p = 74\,300 (\pm 530)$$

donc très voisine de la valeur 74 000 trouvée pour la sérumalbumine isoionique en NaCl 0,15 M.

TABLEAU IX

μ	pH	$\left(\frac{c}{I}\right)_{c=0}$ 10^6	$\frac{dn}{dc}$	$\left(\frac{Hc}{I}\right)_{c=0}$ 10^5	$\overline{M}_p$
—	—	—	—	—	—
0,15	5,32	7,77	$0{,}185_6$	$1{,}35_2$	74 000
0,15	4,50	7,72	$0{,}185_6$	$1{,}34_6$	74 300
0,15	4,0	7,57	$0{,}185_6$	$1{,}32_0$	75 800
0,15	3,52	7,90	$0{,}183_5$	$1{,}34_4$	74 400
0,6	5,4	7,45	0,190	$1{,}35_6$	73 800
0,6	3,71	7,65	0,188	$1{,}36_1$	73 500

Remarquons enfin, que ces résultats sont en très bon accord avec les observations de Yang et Foster ([78]), Tanford et ses collaborateurs ([31]), Harrington, Johnson et Ottewill ([33]), qui constatent qu'il n'y a pas de variation de la masse moyenne $\overline{M}_p$ dans les solutions de sérumalbumine jusqu'à des pH de l'ordre de 1,9. Nous verrons plus loin que nos conclusions diffèrent légèrement à ces pH extrêmes.

4. — *Réversibilité.*

Signalons, pour terminer l'étude des solutions de sérumalbumine dans ce domaine de pH, que la réversibilité des propriétés des solutions portées à pH acide ou basique et ramenées au pH isoionique, est complète.

Nous prendrons comme exemple la viscosité réduite d'une solution de sérumalbumine dans l'eau, portée à pH 3,7 (par HCl) et ramenée à pH 5,1 (par NaOH). La figure 21 donne les 3 valeurs expérimentales ainsi que les 2 courbes de référence — $\frac{\eta_{sp}}{c}$ en fonction de c — pour la sérumalbumine dans l'eau et dans NaCl. (La valeur expérimentale pour la protéine ramenée à pH 5,1 se situe entre les 2 courbes à cause de la faible proportion d'électrolytes présents dans ce cas [cf. fig. 10.)

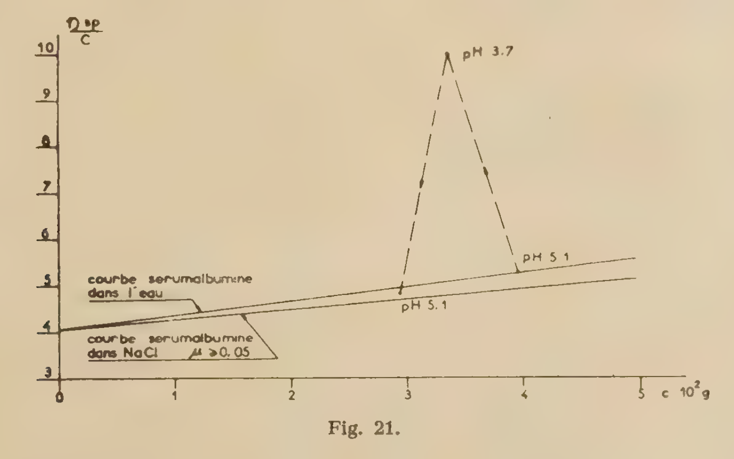


Fig. 21.

b) Interprétation des résultats.

1. — *Influence du composant B sur les grandeurs mesurées.*

La valeur de $\overline{M}_p$ étant constante, nous admettrons que dans le domaine des pH examinés il n'y a pas de variation sensible dans les proportions et les masses respectives des composants A et B. Il s'ensuit que la masse de la sérumalbumine est égale à celle qui a été déterminée au point isoionique et qui est :

$$M_A = 66\,400.$$

Les variations de $\overline{\Delta}^0$ et de $[\eta]$ proviennent donc d'un changement de forme ou de dimensions que nous allons étudier seulement pour le composant principal A, c'est-à-dire la sérumalbumine proprement dite. Pour cela nous nous appuierons sur l'hypothèse supplémentaire suivante :

Nous supposerons que les coefficients α et α',

dans les expressions (11′) et (13′) restent égaux à 1/2 dans tout l'intervalle de pH; ce qui nous permet d'admettre que les corrections effectuées au point isoionique, sur les valeurs moyennes expérimentales $\overline{\Delta^0}$ et $[\eta]$, pour obtenir les valeurs Δ_A et $[\eta_A]$ correspondant à la sérumalbumine, sont valables.

Nous remarquerons d'ailleurs qu'une légère variation des coefficients α et α', affecterait peu la valeur des termes correctifs, puisque — nous l'avons montré — ceux-ci sont peu sensibles aux variations de α et α'. (Voir 1re partie, page 388.)

Nous poserons donc :

$$\Delta_A = \overline{\Delta^0} \times 1{,}04$$
$$[\eta_A] = [\eta] \times 0{,}95_8$$

Les valeurs expérimentales Δ^0 $[\eta]$ ainsi que les valeurs calculées Δ_A $[\eta_A]$, pour les 3 forces ioniques $\mu = 0$; 0,15; 0,6 et en fonction du pH, figurent dans le tableau X.

TABLEAU X

μ	pH	$\overline{\Delta^0}.10^7$	$[\eta]$	$\Delta_A.10^7$	$[\eta_A]$
0	5,1	5,90	4,05	6,13	3,88
0,15	5,3	5,84	4,05	6,07	3,88
	4,5	5,84	4,20	6,07	4,02
	4,2	5,75	4,56	5,98	4,47
	4,0	5,62	4,92	5,84	4,71
	3,82	5,48	5,32	5,70	5,10
	3,48	5,21	6,20	5,42	5,94
0,6	5,4	5,84	4,05	6,07	3,88
	4,5	5,84	4,16	6,07	3,99
	3,96	5,59	~4,9	5,81	4,69

2. — *Emploi des données précédentes pour le calcul de la forme et des dimensions de la molécule de sérumalbumine.*

Conformément aux principes déjà utilisés dans la 1re partie (p. 391), nous prendrons pour chaque valeur de μ et du pH les valeurs de Δ_A et $[\eta_A]$ correspondantes, nous en tirerons la valeur de la fonction Λt^3 (formule (5) page 379) d'où nous déduirons celles de p et V.

Les valeurs numériques figurent dans le tableau XI.

TABLEAU XI

μ	pH	Λt^3	$\Lambda\ (p)$	V.Å³	r.Å
0	5,1	2,38	2,5	171.10³	34,4
0,15	5,3	2,31	2,5	171.10³	34,4
	4,5	2,38	—	177.10³	34,9
	4,2	2,53	—	197.10³	36,1
	4,0	2,48	—	208.10³	36,8
	3,82	2,50	—	225.10³	37,8
	3,48	2,47	—	262.10³	39,8
0,6	5,4	2,31	2,5	171.10³	34,4
	4,5	2,37	—	176.10³	34,8
	3,96	2,43	—	207.10³	36,7

Forme de la molécule :

Rappelons que l'erreur expérimentale sur Λt^3 (voir 1re partie page 391) est de l'ordre de $\pm 6\ \%$ soit $\pm 0{,}13$ sur les valeurs numériques. On voit que les différences entre les nombres trouvés sont toutes inférieures à l'erreur estimée.

On peut donc admettre que — à la précision des mesures que nous avons effectuées — la valeur de Λt^3 reste constante. Nous ne pouvons pas déceler un changement dans l'allongement de la quadrique de révolution schématisant la molécule de sérumalbumine, tant en fonction du pH que de la force ionique.

Cependant il faut remarquer que la valeur moyenne trouvée :

$$\Lambda t^3 = 2{,}42$$

est inférieure au minimum 2,5 théoriquement imposé par les lois de l'hydrodynamique dont nous avons supposé l'application valable. L'erreur sur la moyenne (calculée par l'écart quadratique moyen) serait de l'ordre de $\pm 0{,}07$. Donc la valeur extrême de la moyenne de Λt^3 égale à 2,49 serait inférieure au minimum théorique.

Il faut tout de même remarquer qu'une différence aussi faible n'est guère significative et il est raisonnable de conclure que la particule équivalente à la molécule de sérumalbumine est une sphère dans toutes les conditions de pH et de force ionique.

Si l'on admet cependant qu'il existe une certaine probabilité pour que la mesure de Λt^3 donne réellement un résultat inférieur au minimum théorique 2,5, la particule équivalente ne peut plus être exactement une sphère. Elle ne peut pas être non plus un ellipsoïde aplati ou allongé puisque dans les deux cas Λt^3 est supérieur à 2,5.

Il faut alors supposer que la molécule de sérumalbumine tout en étant de symétrie sphérique dans l'ensemble (comme ce serait le cas d'un cube ou d'un tétraèdre régulier) est un petit solide de forme qui n'est pas exactement sphérique.

Cependant il convient de faire une réserve; nous ne savons pas quelle mesure les lois de l'hydrodynamique des fluides continus sont encore valables à l'échelle des dimensions de la molécule de sérumalbumine. Il faut remarquer en effet que la loi d'Einstein qui prévoit $\Lambda\ (p) = 2{,}5$ pour $p = 1$ n'a jamais été vérifiée pour des particules de diamètre inférieur à 3 000 Å [87]. Donnet a bien montré qu'il semblait acquis que cette loi était encore valable pour des particules en suspension dans l'eau dont les plus petites dimensions sont de l'ordre de 100 Å, mais la valeur 2,5 n'a jamais été trouvée expérimentalement pour des particules de dimensions inférieures [87].

Cette deuxième hypothèse serait d'autant plus

séduisante que l'écart entre 2,5 et Λt^3 semble être le plus grand au point isoionique, c'est-à-dire, comme nous le verrons, quand les dimensions de la molécule de sérumalbumine sont les plus petites.

Ces diverses réserves étant admises, nous pensons que la conclusion qui s'impose est la suivante: A la précision des mesures la molécule de sérumalbumine apparaît comme une particule sphérique, ou tout au moins de symétrie presque sphérique, dont le changement de forme en fonction du pH et de la force ionique est indiscernable dans les conditions de nos expériences.

Enfin nous devons rappeler que dans tout ce qui précède, la particule de sérumalbumine est considérée comme un bloc de forme définie et rigide. S'il n'en était pas ainsi, c'est-à-dire si comme l'ont indiqué quelques auteurs ([24, 33, 88, 89]), la molécule était composée de portions largement mobiles les unes par rapport aux autres, le petit solide dont nous venons de discuter la forme serait un solide fictif dont les propriétés hydrodynamiques représenteraient celles de la molécule réelle.

Dans ces conditions, il serait possible, mais non certain, que la valeur de Λt^3 puisse devenir inférieure à 2,5, mais il n'en resterait pas moins que ce petit solide serait très voisin de la sphère.

En conclusion générale, nous admettrons que la molécule de sérumalbumine est, dans toutes les conditions de pH et de force ionique examinées ci-dessus et à la précision de nos mesures, comparable à une petite sphère ou à un petit solide de symétrie quasi-sphérique (comme un cube ou un tétraèdre).

C'est maintenant de cette sphère — fictive ou réelle — dont nous allons discuter les dimensions.

Dimensions de la molécule:

Puisque la particule est sphérique on tire immédiatement son rayon (r) de la grandeur de son volume donnée par l'expression :

$$V = \frac{[\eta]}{2,5} \cdot \frac{M}{\mathfrak{N}}$$

Les résultats ainsi obtenus figurent dans le tableau XI (p. 400) et la figure 22 illustre la variation de r en fonction du pH.

On peut tirer des valeurs trouvées les conclusions suivantes :

1° Pour un pH donné r ne varie pas sensiblement avec la force ionique.

2° Par contre à force ionique donnée (par exemple $\mu = 0,15$) r reste pratiquement constant jusqu'à pH 4,5, mais il augmente ensuite rapidement.

3° Le volume V augmente de 171 000 Å³ à 262 000 Å³ quand le pH passe de 5,3 à 3,48. Le volume sec, calculé à partir du volume spécifique

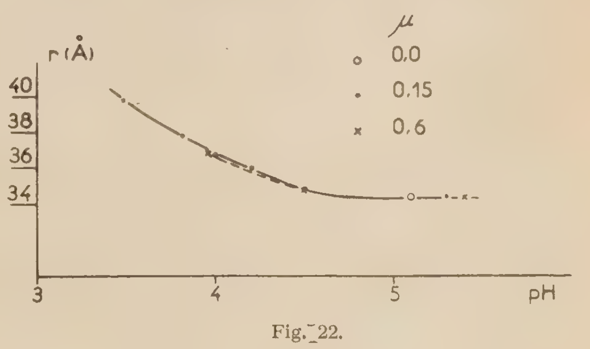


Fig. 22.

étant de 81 000 Å³, la différence entre V et le volume sec, doit être attribuée à l'hydratation de la molécule. Celle-ci augmente fortement quand le pH diminue. Si l'on admet que la densité de l'eau d'hydratation est égale à 1, on trouve que l'on passe de 0,82 g à 1,65 g d'eau par gramme de protéine; les densités correspondantes pour les molécules hydratées étant alors respectivement 1,170 et 1,115, alors que la densité de la protéine sèche est de 1,364.

Nous allons maintenant comparer nos résultats avec ceux, obtenus par d'autres auteurs à l'aide des mêmes méthodes hydrodynamiques et aussi avec ceux obtenus par des méthodes différentes.

1° Les dimensions que nous venons de donner, ainsi que leurs variations en fonction du pH, sont en bon accord avec les valeurs calculées par TANFORD et ses collaborateurs ([31]) à partir des données de la viscosité. Ces auteurs trouvent que le rayon de la sphère équivalente varie de 36 à 40 Å quand on passe de pH 4 à pH 3. ($\mu = 0,15$; Tre = 25°). TANFORD et BUZZEL ([32]) admettent qu'au point isoionique, le modèle le plus probable pour la particule équivalente est une sphère qui comprendrait 0,75 g d'eau par gramme de protéine.

2° HARRINGTON et ses collaborateurs ([33]) à partir de la fonction β de SCHERAGA et MANDELKERN ([38]) (fonction analogue à la fonction Λt^3), proposent le modèle de l'ellipsoïde allongé de rapport d'axes p = 3,5 et de volume V = 270 000 Å³ pour la molécule de sérumalbumine à pH 1,9. Par analogie ils proposent l'ellipsoïde de même rapport d'axes mais de volume V = 140 000 Å³ pour la sérumalbumine isoionique (en signalant toutefois que la fonction β est ici inférieure au minimum théorique).

Nous pensons que cette interprétation est incom-

patible avec les résultats que nous avons obtenus. Nous ajouterons qu'à pH 1,9 l'apparition d'agrégats — comme nous le verrons plus loin — peut fausser toutes les mesures.

3° Le rayon de giration de la molécule de sérumalbumine, obtenu par la diffusion des rayons X est de 29,8 (± 0,3) Å (à pH 4,65 en 0,05 M NaCl) (28).

Le rayon de la sphère correspondante est de 38,5 A. (pour une sphère de rayon r, $rg = 0{,}774\ r$). Il y a donc un écart entre cette valeur et la nôtre et il est difficile de savoir s'il peut être expliqué par l'imprécision des mesures.

Notons cependant, que si les lois de l'hydrodynamique n'étaient pas valables à l'échelle de la sérumalbumine, comme celles-ci n'interviennent pas dans la diffusion des rayons X, on comprendrait qu'il y ait incompatibilité entre les deux modèles.

Nous remarquerons toutefois, qu'ANDEREGG et ses collaborateurs (28) proposent le modèle de l'ellipsoïde aplati de rapport d'axes $p = \frac{1}{3{,}5}$ et de volume $V = 120\,000$ A^3 comme se rapprochant le plus de leur courbe expérimentale. Un tel modèle est évidemment indiscernable de la sphère par nos méthodes. Cependant la valeur de At^3 qui lui correspondrait serait de 2,55 (donc encore plus éloignée que 2,5 de notre valeur expérimentale 2,31).

Notons que si la molécule n'était pas rigide les réserves que nous avons faites au sujet de la particule équivalente s'adresseraient évidemment au modèle de l'ellipsoide proposé par les auteurs cidessus.

4° Le modèle proposé par ONCLEY (12), basé sur des mesures de dispersion diélectrique est un ellipsoïde allongé de 150 A de long et 38 A de diamètre. Ce modèle donnerait une valeur de At^3 égale à 2,82; il est donc tout-à-fait incompatible avec nos données.

Faisons pour terminer une dernière remarque: Dans tout ce qui précède, nous n'avons pas tenu compte de l'effet de charge. Cet effet ne serait-il pas responsable — du moins en partie — des variations de $[\eta]$ et Δ en fonction du pH?

1° La formule de BOOTH (90) appliquée au cas des solutions de sérumalbumine à des pH voisins de 2 et pour des forces ioniques $\mu = 0{,}01$ et 0,15, montre que l'effet électrovisqueux est absolument négligeable (31). Il est donc à fortiori négligeable dans tout le domaine de pH et de forces ioniques que nous avons étudié.

2° PERRIN (91), puis SVEDBERG (92) ont montré que la diffusion brownienne était indépendante de la présence d'une double couche électrique en surface des particules.

Il était donc justifié d'interpréter les variations de $[\eta]$ et Δ des solutions de sérumalbumine en fonction du pH et de la force ionique, par des variations de la forme ou des dimensions de la molécule.

Nous allons voir dans le chapitre suivant, qu'aux pH plus acides, une modification irréversible de l'état de la protéine, fait suite au gonflement réversible, que nous venons d'étudier.

B. — ÉTUDE DE LA ZONE DE TROUBLE: pH < 3,2.

L'acidification des solutions de sérumalbumine en 0,15 M NaCl, à des pH inférieurs à 3,2, est accompagnéede l'apparition d'un trouble opalescent, 30 mn à1 h après l'addition d'acide. On observe en même temps une augmentation de la viscosité des solutions au cours du temps.

Nous étudierons tout d'abord la cinétique de floculation, puis nous préciserons les conditions d'élimination totale du floculat, que nous caractériserons.

Nous étudierons enfin les propriétés des solutions de sérumalbumine ainsi purifiées.

a) Cinétique de la floculation.

Si l'on mesure au cours du temps la viscosité réduite de solutions de sérumalbumine à pH très acide, on s'aperçoit que celle-ci augmente, comme le montrent par exemple les courbes de la figure 23.

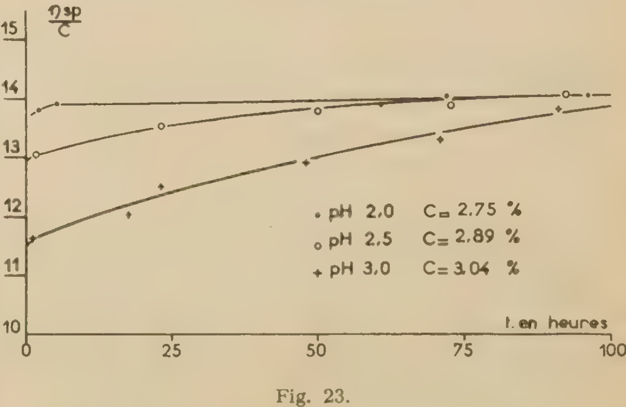


Fig. 23.

Les premiers points expérimentaux (environ 1 h après acidification) correspondent à des solutions

claires ou à l'apparition du trouble. Tous les autres correspondent à des solutions troubles.

On voit que l'on atteint très rapidement (en quelques heures) un palier quand on opère à pH 2; à pH 2,5, le palier est atteint en 4 jours environ et à pH 3, en un temps beaucoup plus long.

Notons la similitude de ces courbes avec celles obtenues par TANFORD et ses collaborateurs [31] sur des solutions de sérumalbumine dans KCl 0,15 M dans un domaine de pH allant de 3,5 à 2.

L'allure des courbes que nous avons obtenues montre que la floculation est complète en quelques heures à pH 2, mais qu'elle évolue lentement à des pH supérieurs.

Nous allons voir que ceci se trouve bien confirmé lorsqu'on centrifuge ces solutions pour en éliminer le floculat.

b) Extraction et caractérisation du floculat.

Si l'on centrifuge (20 mn à 18 000 t/mn) une solution trouble de sérumalbumine, portée à pH 2 pendant un temps suffisant pour que le palier de viscosité soit atteint, le floculat passe dans un mince culot et le liquide surnageant est limpide. Il le reste au cours du temps et aucun trouble ne peut plus être produit, par exemple en revenant à pH 5,3 et en réacidifiant jusqu'à des pH de l'ordre de 1.

Si par contre, on effectue cette centrifugation sur des solutions avant que le palier soit atteint, un nouveau trouble apparaît dans le surnageant clair et l'on peut recommencer l'opération.

Dans le 1re cas, on a bien éliminé totalement le floculat, mais non dans le second.

Pour des pH voisins de 3, il faut un séjour à pH acide de plusieurs jours pour que l'on puisse éliminer totalement le floculat après une seule centrifugation.

Notons que dans ce dernier cas, la viscosité des solutions débarassées du floculat et ramenées à pH 5,3 est plus élevée que celle qui correspond à la sérumalbumine native. Par contre, si l'on a opéré rapidement à pH 2, la viscosité de la solution « réversée » est sensiblement la même que celle des solutions de sérumalbumine native.

Le séjour à pH acide semble donc avoir deux effets simultanés :

1° la séparation d'une phase apparaissant sous forme de trouble,

2° une altération lente et irréversible de la protéine restée en solution.

L'étude des solutions de sérumalbumine entre pH 3,2 et 2 en est rendue particulièrement difficile.

Nature du floculat.

— La masse du culot de centrifugation est de l'ordre de 1 % de celle du soluté.

— Les 2/3 environ sont solubles dans l'acétone. Cette fraction soluble donne une réaction fortement positive au soudan III et aux vapeurs d'acide osmique (réactifs spécifiques des lipides). Elle ne contient pas de phosphore en quantité décelable, pas d'azote.

— La fraction insoluble qui n'a pu être absolument purifiée du fait de la trop faible quantité contient environ 10 % d'azote.

La substance formant le culot est donc de nature lipido-protéique.

En conclusion, on peut dire qu'une nouvelle espèce chimique de nature lipido-protéique se sépare de la sérumalbumine quand la solution est portée à des pH inférieurs à 3,2, substance qu'il est nécessaire d'éliminer pour étudier les solutions de sérumalbumine à pH plus acide.

Nous terminerons par une remarque : l'élimination du lipide s'effectue très difficilement dans les solutions de sérumalbumine exemptes de sels. La centrifugation ne donne pas de culot mais un surnageant mal rassemblé ne permettant pas de recueillir un liquide clair. La filtration ne donne pas de meilleurs résultats.

c) Étude de la protéine en solution.

Nous allons étudier maintenant les propriétés des solutions de sérumalbumine délipidées d'abord à pH très bas (pH 2 par exemple) puis nous comparerons la protéine délipidée à la protéine initiale à un pH voisin du pH isoionique.

1er CAS : *Solution à* pH 2 *en* ClNa 0,15 M.

1. — *Préparation.*

Une solution de sérumalbumine à 4 % dans ClNa 0,15 M à pH 5,32, est portée à pH 2,00 par addition d'HCl 0,15 N. La solution qui est limpide aussitôt après acidification, se trouble environ 1 h après. Le pH diminue très légèrement et atteint la valeur 1,97.

On laisse reposer 24 h au froid, puis on centrifuge 30 mn à 18 000 t/mn et l'on recueille le surnageant clair. Le pH de la solution est 2,04. Celle-ci est alors dialysée contre une solution de chlorure de sodium et d'acide chlorhydrique 0,15 M à pH 2. La dialyse est effectuée avec agitation pendant 24 h

à la chambre froide. On recueille solution et dialysat; ce dernier servira de solvant. Le pH final est 1,97.

Comme plus haut, nous effectuerons sur cette solution les mesures de $[\eta]$, Δ, $\overline{M}_p$.

2. — *Mesure de viscosité.*

La figure 24 donne la courbe $\frac{\eta sp}{c}$ en fonction de c pour la solution à pH 1,97.

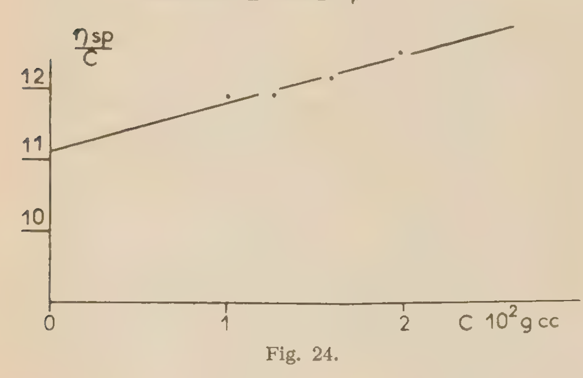


Fig. 24.

Notons que la variation est encore linéaire mais que la pente ($p = 70$) est beaucoup plus élevée que celle de la droite correspondant à la sérumalbumine isoionique et à la même force ionique.

La valeur de la viscosité intrinsèque est :

$$[\eta] = 11{,}1$$

3. — *Mesure du coefficient* Δ.

La figure 25, donne le réseau des courbes obtenues pour les 3 concentrations : $c = 0{,}5$; $0{,}246$; $0{,}197$ %. La courbe extrapolée à concentration nulle est tracée en pointillée.

On observe ici une variation continue de la pente en fonction de c. Le calcul des 2 coefficients $\Delta^0{}_1$, $\Delta^0{}_2$ s'effectue sur la courbe extrapolée à concentration nulle.

On trouve dans ces conditions :

$$\Delta^0{}_1 = 5{,}09 \,.\, 10^{-7} \ (\pm 0{,}08)$$
$$\Delta^0{}_2 = 4{,}89 \,.\, 10^{-7} \ (\pm 0{,}02)$$

Les valeurs expérimentales figurent dans le tableau XII.

TABLEAU XII

c g %	$\Delta_1 . 10^7$	$\Delta_2 . 10^7$
0,5	4,33	4,05
0,246	4,65	4,43
0,197	4,91	4,54
0	5,09	4,89

La valeur du rapport des 2 coefficients de diffusion est :

$$1{,}02 < \frac{\Delta^0{}_1}{\Delta^0{}_2} < 1{,}06$$

Cette valeur indique une légère augmentation de

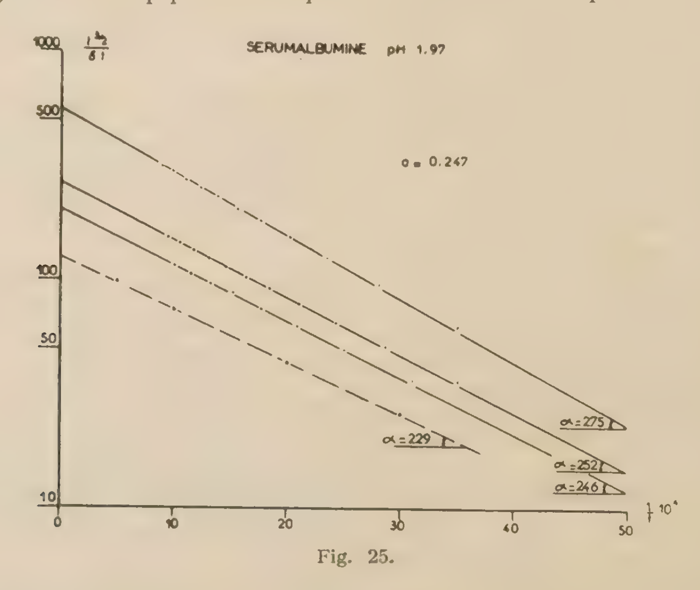


Fig. 25.

la polydispersité par rapport aux solutions isoioniques de sérumalbumine, pour lesquelles on avait $\frac{\Delta_1{}^0}{\Delta_2{}^0} \leqslant 1{,}02$ (1re partie, p. 386).

Nous allons voir que cette augmentation de la polydispersité est confirmée par la mesure de $\overline{M}_p$.

4. — *Mesure de la masse moyenne* $\overline{M}_p$.

La courbe $\frac{c}{I}$ en fonction de c pour $\theta = 90^o$ est donnée par la figure 26. Nous remarquerons que la variation est encore linéaire, et que la pente de la droite est nulle (ou très voisine de 0). La dissymétrie est inférieure à 1,06. L'extrapolation à concentration nulle donne :

$$\left(\frac{c}{I}\right)_{c=0} = 7{,}30 \,.\, 10^{-6}.$$

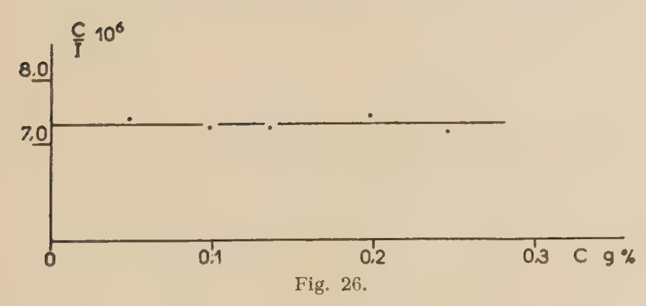


Fig. 26.

La détermination de $\frac{dn}{dc}$ est ici particulièrement délicate, par suite de la difficulté à connaître exactement la teneur en sels de la solution de protéine après dialyse.

Nous avons obtenu pour 3 essais différents :

$$\frac{dn}{dc} = 0{,}178;\ 0{,}179;\ 0{,}1815 \quad \text{pour} \quad \lambda = 5460 \text{ Å}$$

Nous retiendrons la valeur moyenne :

$$\frac{dn}{dc} = 0{,}179_5 (\pm 0{,}0015).$$

On voit que l'indice de la solution de sérumalbumine à pH 2 est très sensiblement inférieur à celui de la protéine isoionique. Dans ces conditions :

$$\left(\frac{Hc}{I}\right)_{c=0} = 1{,}20 \,.\, 10^{-5}$$

et

$$\overline{M}_p = 83{,}400.$$

Cette valeur est bien supérieure à la valeur moyenne 74 300, trouvée dans le domaine de pH : 5,3 à 3,5.

Remarquons, avant d'aller plus loin, que cette valeur de la masse moyenne $\overline{M}_p$, pour une solution de sérumalbumine à pH 2, dépend de la durée du contact à pH acide.

Le même fait est signalé par KRONMAN, STERN, TIMASHEFF ([93]).

On trouve ainsi :

$$\overline{M}_p = 99\,000 \quad \text{I}$$

et

$$\overline{M}_p = 100\,000 \quad \text{II}$$

pour des solutions portées à pH 1,96 et 1,93 pendant 5 et 6 jours et conservées à la chambre froide. Il n'apparaît toujours pas de dissymétrie notable.

Notons que la solution I a été acidifiée par addition d'HCl 0,15 N, et que la solution II a été dialysée contre une solution NaCl + NCl à pH 1,9.

La manière d'acidifier ne semble donc jouer aucun rôle dans l'apparition de la polydispersité, mais celle-ci augmente au cours du temps.

Compte tenu de ces observations il semble très aléatoire de faire sur les solutions acides une analyse analogue à celle effectuée sur la solution isoionique. Les mesures sont difficilement comparables entre elles si une évolution lente se produit au cours du temps.

Mais nous allons voir que cette analyse est possible, sur une solution délipidée à pH 2 et ramenée à pH 5,3, et qu'elle permet de comparer la sérumalbumine délipidée à la sérumalbumine initiale.

2e CAS : *Solution à* pH *5,3 en* ClNa *0,15* M.

1. — *Préparation.*

L'élimination du lipide s'effectue comme il a été indiqué au paragraphe précédent, puis la solution claire à pH 2 est ramenée à pH 5,3 par addition de NaOH 0,15 N. Cette solution est ensuite dialysée contre NaCl 0,15 M. Le pH final de la solution est 5,38.

Nous effectuerons sur cette solution la même étude que sur la sérumalbumine native. La comparaison des résultats nous permettra de tirer des conclusions quant à l'action des pH très acides sur la sérumalbumine.

2. — *Examen à l'ultracentrifugation. Mesure de s.*

La figure 27 (photo prise au cours d'une sédimentation) montre l'hétérogénéité de la préparation.

On constate encore l'existence d'une asymétrie qui révèle la présence d'un composant lourd. Le diagramme est donc très comparable à celui que

nous avons obtenu pour la sérumalbumine initiale (1re partie, fig. 4).

Le rapport d'aires correspondant aux deux pics



Fig. 27.

reste pratiquement constant au cours du temps et indépendant de la concentration.

On trouve les pourcentages suivants de composant lourd par rapport à la concentration totale :

16,25; 16,25; 17,5; 15,1; 17,8 16,5; 16,5%.

Ce qui donne en moyenne :

$$16{,}5(\pm 0{,}6)\,\% \qquad \text{et} \qquad k = \frac{c_A}{c_B} = 5{,}0\,(\pm 0{,}3).$$

Nous considérerons donc nos solutions comme des mélanges de 83,5 % de constituant A et 16,5 % de constituant B.

SERUMALBUMINE DELIPIDEE A pH 2
ET RAMENEE A pH 5.38

s.10^13

4.6
4.4
4.2

— — — serumalbumine native

0 0.5 1 C g %

Fig. 28.

Le tableau XIII et la figure 28 montrent la variation de la constante s_A (constituant principal) avec la concentration. On a porté en pointillé la courbe se rapportant à la sérumalbumine native.

TABLEAU XIII

c g %	Tre moyenne du rotor	a	$s.10^{13}$ expérimental	$s_{eau,\,20°}.10^{13}$
—	—	—	—	—
0,955	22,9°	452	4,42	4,24
0,636	19,55°	425	4,16	4,33
0,477	18,95°	427	4,17	4,40
0,318	20,4°	439	4,29	4,38

On trouve :

$$s^{\circ}_{20°} = 4{,}50\ \text{S} \pm 0{,}04$$

donc une valeur légèrement supérieure à celle de la sérumalbumine native.

3. — *Mesure de* Δ.

Les valeurs de Δ_1, Δ_2 en fonction de la concentration figurent dans le tableau XIV.

TABLEAU XIV

c g %	$\Delta_1.10^7$	$\Delta_2.10^7$
0,636	5,88	5,73
0,477	5,92	5,75
0,382	6,0	5,78
Moy.	5,93	5,75

On voit que le coefficient de diffusion est indépendant de la concentration, mais qu'on peut définir 2 moyennes :

$$\Delta^0_1 = 5{,}93\,(\pm 0{,}03)\,.\,10^{-7} \qquad \frac{\Delta^0_1}{\Delta^0_2} = 1{,}03$$
$$\Delta^0_2 = 5{,}75\,(\pm 0{,}02)\,.\,10^{-7}$$

L'hétérogénéité de l'échantillon est ici telle, qu'expérimentalement les 2 moyennes Δ_1 et Δ_2 sont distinctes.

4. — *Mesure de la masse moyenne* $\overline{M}_p$.

L'extrapolation à concentration nulle de la courbe $\frac{c}{I}$ en fonction de c pour $\theta = 90°$ donne

$$\left(\frac{c}{I}\right)_{c=0} = 6{,}65\,.\,10^{-6}$$

La dissymétrie est voisine de 1,1.

Nous avons vérifié, qu'à la précision des mesures,

le gradient de l'indice de réfraction par rapport à la concentration $\frac{dn}{dc}$ est le même que pour la sérum-albumine native.

Nous admettrons donc :

$$\frac{dn}{dc} = 0{,}185_6$$

Dans ces conditions :

$$\left(\frac{Hc}{I}\right)_{c=0} = 1{,}16 \cdot 10^{-5}$$

et

$$\overline{M_p} = 86\,200\ (\pm 2\,600).$$

Cette valeur est voisine de la masse moyenne trouvée à pH 2, mais elle est bien supérieure à celle trouvée pour la sérumalbumine initiale. Ceci est en bon accord avec l'augmentation de la proportion du constituant lourd B, par rapport à l'échantillon initial.

5. — *Mesure de viscosité.*

La figure 29 donne la courbe $\frac{\eta_{sp}}{c}$ en fonction de c, et à titre de comparaison celle obtenue avec la sérumalbumine native.

Fig. 29.

On voit que l'extrapolation à concentration nulle donne une valeur légèrement plus élevée que celle obtenue pour la sérumalbumine initiale.

On trouve :

$$[\eta] = 4{,}16.$$

6. — *Analyse du mélange.*

Nous pouvons maintenant calculer à partir des valeurs expérimentales s_A, Δ_1, Δ_2, M_p et $[\eta]$ les valeurs Δ_A, Δ_B, M_A, M_B, $[\eta_A]$, $[\eta_B]$ correspondant aux deux constituants A et B.

Nous utiliserons une méthode analogue à celle exposée dans la 1re partie (p. 387), mais nous nous trouvons ici dans le cas général où l'expérience fournit deux valeurs distinctes Δ_1 et Δ_2. Le rapport $k = \frac{c_A}{c_B}$ étant connu, on peut calculer Δ_A et Δ_B sans aucune hypothèse supplémentaire (voir p. 386).

L'application de la méthode générale [73] nous donne ici :

$$\Delta_A = 6{,}17 \cdot 10^{-7}$$
$$\Delta_B = 4{,}16 \cdot 10^{-7}$$

A partir des valeurs de Δ_A et s_A on calcule celle de M_A, selon la méthode de Svedberg (formule 8 p. 383). On admettra que le volume spécifique partiel V_{sp} pour le constituant A, est le même que pour la sérumalbumine initiale. Dans ces conditions on trouve :

$$M_A = 66\,500.$$

Connaissant $\overline{M}_p$ et les valeurs de c_A, c_B et M_A, on en déduit celle de M_B, en utilisant l'expression de la masse moyenne $\overline{M}_p$ (formule 12, p. 386).

On trouve :

$$M_B = 186\,000.$$

Enfin, l'application de la formule (13') (voir p. 387), en supposant que le coefficient α' est toujours égal à 1/2, nous donne :

$$[\eta_A] = 3{,}74 \qquad [\eta_B] = 6{,}30.$$

La connaissance des 3 paramètres M_A Δ_A $[\eta_A]$ correspondant au constituant principal A, permet le calcul de l'expression Λt^3 (formule 5, p. 379).

On trouve :

$$\Lambda t^3 = 2{,}33.$$

Quelles conclusions peut-on tirer de cette étude?

1. — *Constituant A.*

C'est de toute évidence, de la sérumalbumine. On doit admettre que la masse du lipide est trop faible pour affecter sensiblement celle de la sérumalbumine. A la précision de nos mesures, la masse de la sérumalbumine délipidée est égale à celle de la sérumalbumine initiale.

La forme et les dimensions de la molécule sont sensiblement les mêmes que celles de la protéine initiale, cependant les coefficients de frottement sont légèrement modifiés.

Nous ajouterons que nous avons trouvé que l'activité antigénique d'une solution de sérumalbumine délipidée (à pH 2) — vis-à-vis d'un sérum de lapin antisérumalbumine normale — était absolument semblable à celle de la sérumalbumine normale. Les 2 courbes de précipitation sont superposables (*).

Ceci est une preuve supplémentaire de l'analogie entre la protéine délipidée et la protéine initiale.

2. — *Constituant B.*

La proportion de ce composant a augmenté par suite du traitement à pH acide.

La masse M_B est elle-même plus élevée que celle correspondant à l'échantillon initial.

Il est d'ailleurs probable qu'il ne s'agit pas d'un composant B unique mais d'un mélange de dimère, trimère... d'albumine.

En conclusion, on peut dire que le traitement à pH acide, fait apparaître une certaine proportion d'agrégats irréversibles, (qui dépend de la durée de contact à pH acide), mais que la molécule de sérumalbumine non agrégée reste très sensiblement identique à elle-même.

CONCLUSIONS

En résumé, l'emploi des méthodes hydrodynamiques pour l'étude des solutions diluées de sérumalbumine, nous a permis tout d'abord, de déceler l'existence d'un composant lourd dans des échantillons réputés purs.

En effectuant sur les grandeurs expérimentales les corrections dûes à la présence de ce composant, nous avons étudié la molécule de sérumalbumine proprement dite et ses modifications en fonction du pH et de la force ionique.

Nous avons montré que celle-ci se comportait en solution, comme une particule sphérique ou quasi-sphérique, subissant dans un intervalle de pH de 10 à 3,2 des modifications réversibles. Celles-ci peuvent s'interpréter comme une expansion de la particule hydrodynamique, quand le pH diminue. Nous n'avons pas pu mettre en évidence de changement de forme de la particule.

A des pH plus acides, un lipide (ou une lipoprotéine) de faible masse, se sépare de la molécule de sérumalbumine, en même temps qu'apparaît une altération lente et irréversible de la protéine restée en solution. Cette altération se manifeste comme une agrégation d'une certaine proportion de molécules de sérumalbumine : en effet, la quantité et la masse de composant lourd augmente par rapport à l'échantillon initial.

La faible dissymétrie observée à la diffusion de la lumière est en faveur d'agrégats de forme globulaire et non allongés.

La molécule de sérumalbumine proprement dite, débarassée du lipide est très semblable à la molécule initiale : sa masse est sensiblement la même, les coefficients de frottement de la molécule sont très légèrement modifiés.

La sérumalbumine délipidée a la même activité antigénique que la protéine initiale.

Nous pensons que le mérite essentiel de ce travail a été d'effectuer sur des échantillons de sérumalbumine que nous nous sommes efforcés de définir, tout un ensemble de mesures, dans des conditions rigoureusement identiques. Cette précaution nous semble indispensable si l'on veut obtenir sur les protéines des données morphologiques présentant une certaine sûreté. Elles n'ont pas toujours été prises dans les précédents travaux.

Enfin, il resterait à expliquer comment la chaîne polypeptidique se trouve repliée sur elle même, avec ses ponts internes, de façon à former un glomérule dont les dimensions correspondent à celles que nous venons de déterminer.

Ainsi se trouverait complètement élucidée la structure de la molécule de sérumalbumine.

Dans ce travail, notre seule prétention a été de préparer les voies de cette deuxième phase d'un programme de recherches dont nous espérons qu'un prochain avenir verra l'accomplissement.

(*) Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Microbienne de l'Institut Pasteur, avec l'aide et les conseils de M. Grabar, Chef de Service et de ses collaborateurs, que je tiens à remercier ici.

BIBLIOGRAPHIE

(1) S. P. L. Sörensen. — *C. R. trav. lab. Carlsberg*, 1917, **12**, 262.

(2) T. Svedberg et B. Sjögren. — *J. A. C. S.*, 1928, **50**, 3318.
T. Svedberg et B. Sjögren. — *J. A. C. S.*, 1930, **52**, 2855.
(3) G. S. Adair et M. E. Robinson. — *Bioch. J.*, 1930, **24**, 1864.
(4) A. Roche, M. Dorier et F. Marquet. — *C. R. Soc. biol.*, 1935, **119**, 1150.
(5) T. Svedberg et I. B. Eriksson Quensel — *Tabulæ Biologicæ*, 1936, **11**, 352.
(6) A. Polson. — *Nature*, 1936, **1**, 740.
A. Polson. — *Koll. Zeits.*, 1939, **87**, 1949.
A. Polson. — *Koll. Zeits.*, 1939, **88**, 51.
(7) H. Neurath. — *Cold Spring Harbor Symp. Quant. Biol.*, 1938, 6, 196.
H. Neurath. — *J. A. C. S.*, 1939, **61**, 1841.
(8) J. W. Mehl, J. L. Oncley et R. Simha. — *Science*, 1940, **92**, 132.
(9) P. Putzeys et J. Brosteaux. — *Mede Kinink. Vlaam. Ac. Wetenschap. Belg. Klasse Wetens.*, 1941, **3**, nº 1.
(10) J. L. Oncley. — *Chem. Revs.*, 1942, **30**, 433.
(11) G. Scatchard, A. C. Batchelder et A. Brown. — *J. A. C. S. S.*, 1946, **68**, 2320.
(12) J. L. Oncley, G. Scatchard et A. Brown. — *J. phys. Coll. Chem.*, 1947, **51**, 184.
(13) J. T. Edsall et J. F. Foster. — *J. A. C. S.*, 1948, **70**, 1860.
(14) J. T. Edsall, H. Edelhoch, R. Lontie et P. R. Morrison. — *J. A. C. S.*, 1950, **72**, 4641.
(15) J. T. Edsall et W. B. Dandliker. — *Fortschritte der chemischen Forschung*, 1951, **2**, 1-56.
(16) J. T. Edsall. — *Fortsch. der chem. Forschung*, 1949, **1**, 119-174.
J. T. Edsall. — *Dis. Far. Soc.*, 1953, **13**, 9.
J. T. Edsall. — *J. Polymer Sc.*, 1954, 12, 253.
(17) D. G. Dervichian, G. Fournet et A. Guinier. — *Bull. Soc. chim. biol.*, 1949, **31**, 1949, 101.
(18) H. N. Ritland, P. Kæsberg et W. W. Beeman. — *J. chem. Phys.*, 1950, **18**, 1237.
(19) M. H. Halver, G. Nutting et B. A. Brice. — *J. A. C. S.*, 1951, **73**, 2786.
(20) J. M. Creeth. — *Bioch. J.*, 1952, **51**, 10.
(21) V. L. Kœnigs et J. D. Perring. — *Arch. Bioch. and Bioph.*, 1952, **41**, 367.
(22) P. A. Charlwood. — *Bioch. J.*, 1952, **51**, 113.
P. A. Charloowd. — *Bioch. J.*, 1954, **56**, 259.
(23) P. Doty et R. F. Steiner. — *J. Chem. Phys.*, 1952, **20**, 85.
(24) G. Weber. — *Bioch. J.*, 1952, **51**, 155.
G. Weber. — *Disc. Far. Soc.*, 1953, **13**, 33.
(25) W. B. Dandliker. — *J. A. C. S.*, 1954, **76**, 6037.
(26) H. Gutfreund. — *Trans. Far. Soc.*, 1954, **50**, 628.
(27) M. F. Malette. — *Arch. Biochem.*, 1954, **48**, 318.
(28) J. Anderegg, W. W. Beeman, S. Shulman et P. Kæsberg. — *J. A. C. S.*, 1955, **77**, 2927.
(29) C. Tanford et J. G. Buzzel. — *J. A. C. S.* 1955, **76**, 3356.
(30) S. M. Klainer et G. Kegeles. — *Arch. Bioch. and Bioph.*, 1956, **63**, 247.
(31) C. Tanford, J. G. Buzzel, D. C. Rands et S. A. Swanson. — *J.A.C.S.*, 1955, **77**, 6421.
(32) C. Tanford et J. G. Buzzel. — *J. Phys. Chem.*, 1956, **60**, 225.
(33) W. F. Harrington, P. Johnson et R. H. Ottewill. *Bioch. J.*, 1956, **62**, 569.
(34) T. Svedberg. — *Koll. Zeitschr.*, 1925, **36**, 53.
(35) F. Perrin. — *J. Phys. Rad.*, 1934, **5**, 497.
F. Perrin. — *J. Phys. Rad.*, 1936, **7**, 1.
(36) R. Simha. — *Intern. Congress of Rheology*, Part II, 1948, p. 70.
(37) Ch. Sadron. — *Cahiers de Phys.*, 2e S., 1942, **12**.
Ch. Sadron. — *Annales* Guebhard-Séverine, 1945, **1**.
Ch. Sadron. — *J. Chim. Phys.*, 1947, **44**, 22.
Ch. Sadron. — *Actes Soc. Helv. Sc. Nat. St. Gall*, 1948, **43**.
Ch. Sadron. — *Deformation and Flow*, Chap. IV, Amsterdam, 1953.
Ch. Sadron. — *Progress in Biophys.*, 1953, **3**, chap. 8, London.
(38) H. A. Scheraga et L. Mandelkern. — *J. A. C. S.*, 1953, **75**, 179.
(39) L. Ubbelohde. — *Hand. Chem. Techn. der Ole und Fette*, 1908, **340** Leipzig.
(40) K. H. Meyer et A. Van der Wyk — *Koll. Zeit.*, 1936, **76**, 278 et *J. Chim. Phys.*, 1935, **32**, 549.
(41) G. Vallet. — *Thèse*, University de Strasbourg, 1952.
(42) A. Fick. — *Pogg. Ann.*, 1855, **94**, 59.
(43) G. Scheibling. — *J. de Phys.*, 1950, **11**, 2, 5S.
(44) G. Scheibling. — *J. Chim. Phys.*, 1950, **47**, 688.
(45) O. Lamm. — *Z. für Phys. Chem.* ,1928, A **138**, 313 et *Nova Acta Reg. Soc. Sc. Ups.*, 1937, **6**, 10.
(46) J. St. L. Philpot — *Nature*, 1938, **141**, 283.
(47) L. G. Longsworth. — *J. A. C. S.*, 1939, **61**, 529.
(48) C. A. Coulson, J. T. Cox, A. G. Ogston et J. St. L. Philipot — *Proc. Roy. Soc.*, 1947, A **192**, 382.
(49) M. Daune et H. Benoit. — *J. Chim. Phys.*, 1954, **51**, 233.
(50) M. Daune, H. Benoit et Ch. Sadron. — *J. Pol. Sc.*, 1955, **16**, 483.
(51) P. Debye. — *J. appl. Phys.*, 1944, **15**, 338.
(52) C. I. Carr et B. H. Zimm. — *J. Chem. Phys.*, 1950, **18**, 1616.
(53) C. Wippler et G. Scheibling. — *J. Chim. Phys.*, 1954, **51**, 201.
(54) C. Wippler. — *J. Chimie Phys.*, 1956, **53**, 316.
(55) *Progress in Biophysics*, 1953, Vol. 3, chap. 8, p. 269.
(56) *Physical Methods of Org. Chem.* A. Weissberger, 1949.
(57) H. Swensson. — *Koll. Zeitschr.*, 1950, **90**, 141.
(58) J. Oth et V. Desreux. — *Bull. des Soc. Chim. Belges*, 1954, **63**, 133.
(59) H. Mosiman et R. Signer. — *Helv. Chim. Acta*, 1944, **27**, 1123.
(60) H. K. Schachman et W. F. Harrington. — *J. Pol. Sc.*, 1954, **12**, 382.
(61) H. A. Dieu. — *J. Pol. Sc.*, 1954, 12, 422.
(62) *Die Ultrazentrifuge.* — T. Svedberg et K. O. Pedersen. — *Dresden und Leipzig*, 1940, p. 33.
(63) D. F. Waugh et D. A. Yphantis. — *Rev. Sci. Instr.*, 1952, **23**, 609.
(64) A. Biancheria et G. Kegeles. — *J. A. C. S.*, 1954, **76**, 3737.
(65) *Die Ultrazentrifuge.* — *Dresden und Leipzig*, 1940, p. 266.
(66) J. P. Johnston et A. G. Ogston. — *Trans. Far. Soc.*, 1946, **42**, 789.
(67) D. F. Akeley et L. J. Gosting. — *J. A. C. S.*, 1953, **75**, 5685.
(68) S. N. Timasheff, H. M. Dintzis, J. G. Kirkwood et B. D. Coleman. — *Proc. Nat. Ac. Sc. U.S.A.*, 1955, **41**, 710.
(69) H. A. Saroff, G. I. Loeb et H. A. Scheraga. — *J. A. C. S.*, 1955, **77**, 2908.
(70) M. L. Wagner et H. A. Scheraga. — *J. Phys. Chem.*, 1956, **60**, 1066.
(71) H. E. Schultze. — *Zeitschr. für Elektroch.*, 1956, **60**, 262.
(72) H. Neurath et K. Bailey. — *The Proteins*, 1954, II B, p. 679-680.
(73) M. Daune et L. Freund. — *J. Pol. Sc.* (sous presse). *Congrès de Rehovot*, 1956.
(74) G. Kegeles et F. J. Gutter. — *J. A. C. S.*, 1951, **73**, 3370.
(75) L. G. Longsworth. — *J. Phys. Chem.*, 1954, **58**, 770.
(76) H. A. McKenzie, M. B. Smith et R. G. Wacke. — *Nature*, 1955, **176**, 738.
(77) R. F. Steiner. — *Arch. Bioch. Bioph.*, 1953, **47**, 56.

(78) J. T. Yang et J. F. Foster. — *J. A. C. S.*, 1955, 76, 1589.
(79) D. A. I. Goring et P. Johnson. — *Trans. Far. Soc.*, 1952, **48**, 377.
(80) M. E. Reichmann et J. R. Colvin. — *Canadian J. of Chem.*, 1956, **34**, 160.
(81) B. Jirgensons. — *Die Makr. Chem.*, 1955, **16**, 192.
(82) E. Gavrilesco, E. Barbu et M. Machebœuf. — *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1952, **34**, 1083.
(83) S. Björnholm, E. Barbu et M. Machebœuf. — *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1950, **32**, 924.
(84) H. Neurath, G. T. Cooper et J. O. Erickson. — *J. Biol. Chem.*, 1941, **138**, 411.
(85) M. O. Dayhoff, G. E. Perlmann et D. A. Macinnes. — *J. A. C. S.*, 1952, **74**, 2515.
(86) M. Champagne et Sadron Ch. — *Colloque Milan-Turin, La Riceroa Scientifica*, 1955, 756.
(87) J. B. Donnet. — *J. de Chimie Phys.*, 1953, **50**, 300.
(88) W. Kauzmann et R. B. Simpson. — *J. A. C. S.*, 1953, 75, 5154.
(89) H. K. Frensdorff, M. T. Watson et W. Kauzmann. — *J. A. C. S.*, 1953, **75**, 5167.
(90) F. Booth. — *Proc. Roy. Soc.* (London), 1950, A **203**, 533.
(91) J. Perrin. — *Ann. Chim.*, 1901, **18**, 1.
(92) T. Svedberg. — *Nov. Act. Soc. Sci. Uspala*, 1907, **2**.
(93) M. J. Kronman, M. D. Stern et S. N. Timasheff. — *J. Phys. Chem.*, 1956, **60**, 829.

ANALYSES DES LIVRES REÇUS

Relaxion Spectrometry, par E. G. RICHARDSON. North Holland Publishing Company, Amsterdam 1957. Un vol. in-8° de 140 pages : 20 florins.

Cette monographie réunit l'ensemble des principales données actuellement connues sur les phénomènes énergétiques accompagnant la propagation de déplacements à travers la matière. Cette propagation se faisant par ondes, leur étude constitue une spectrométrie acoustique. C'est ici son aspect expérimental seul qui est exposé, car son aspect théorique doit faire l'objet d'un prochain volume du Professeur A. MEIXNER devant paraître chez le même éditeur.

Les deux premiers chapitres du libre définissent les variables fixant l'état acoustique des corps et leur évolution, les quatre suivants sont consacrés respectivement aux spectres infrasonores, sonores et ultrasonores. Les parallèles avec les relaxations diélectriques font l'objet de l'avant-dernier chapitre et l'ouvrage se termine sur un aperçu des difficultés que présente actuellement l'expression mathématique de ces divers spectres.

Chaque résultat donné est accompagné d'indications sur l'appareillage utilisé pour l'obtenir, la clarté style, les bibliographies des chapitres mises à jour jusqu'à la fin de 1955 et deux index, contribuent à faire de ce volume remarquablement bien présenté un guide concis et nécessaire dans un domaine important et difficile. L'absence presque complète de référence aux phénomènes thermodynamiques liés à l'acoustique est due sans doute aux considérations théoriques qu'elles exigent : souhaitons les trouver dans l'ouvrage attendu du Professeur MEIXNER.

G. E. MONOD-HERZEN.

ÉDITIONS DU CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

I. — PUBLICATIONS PÉRIODIQUES

LE BULLETIN SIGNALÉTIQUE

Le Centre de Documentation du C.N.R.S. publie un « Bulletin Signalétique » dans lequel sont signalés par de courts extraits classés par matières tous les travaux scientifiques, techniques et philosophiques, publiés dans le monde entier.

Le Centre de Documentation de C.N.R.S. fournit également la reproduction sur microfilm ou sur papier des articles signalés dans le « Bulletin Signalétique » ou des articles dont la référence bibliographique précise lui est fournie.

ABONNEMENT ANNUEL
(y compris la table générale des auteurs)

1re Partie.

	France	Etranger
(Mathématiques, physique, chimie, sciences de l'ingénieur)	6 500 fr.	7 500 fr.
Tirages à part. — 1re Partie.		
SECTION V. — Chimie générale et Chimie physique	1 000 fr.	1 200 fr.
SECTION VI. — Chimie minérale, Chimie organique, Chimie appliquée, Métallurgie	3 650 fr.	4 050 fr.
SECTION VII. — Sciences de l'ingénieur	2 500 fr.	2 750 fr.

ABONNEMENT AU CENTRE DE DOCUMENTATION DU C.N.R.S., 16, rue Pierre-Curie, Paris (5)e. C.C.P. Paris 9131-62. Tél. DAN. 87-20.

JOURNAL DES RECHERCHES DU C.N.R.S. (Directeur : GONDET).

Revue trimestrielle publiant des articles de recherches faites dans les différents laboratoires du C.N.R.S.

	France	Etranger
Prix de l'abonnement	1 200 fr.	1 500 fr.

CAHIER DU GROUPE FRANCAIS D'ÉTUDES DE RHEOLOGIE

Abonnement : 3 premiers numéros	1 100 fr
numéro isolé	400 fr

II. — OUVRAGES

BERTHELOT A.. — *Le noyau atomique*	100 fr.
Mlle CAUCHOIS. — *Les spectres de rayons X et la structure électronique de la matière.*	300 fr.

Duval. — *English for the Scientist* .... 450 fr.
Duval. — *Power is Science* (en préparation)........
Duval. — *Wer sucht, der findet* (relié)........ 450 fr.
Duval. — *Besser spät als nie* .... 450 fr.
Fabry. — *L'Ozone Atmosphérique.* .... 1 200 fr.
M. Françon. — *Le microscope à contraste de phase et le microscope interférentiel* .... 1 000 fr.
Freymann. — *Spectre infrarouge et Structure moléculaire* .... 200 fr.
Grivet. — *La résonance paramagnétique nucléaire.* (relié plein pellior rouge)........ 1 800 fr.

Langevin P.. — Les *Œuvres scientifiques*
Broché .... 2 000 fr.
Cartonné........ 2 400 fr.

J. Perrin. — *Les Œuvres Scientifiques*
Broché .... 1 500 fr.
Cartonné........ 1 800 fr.

A. Cotton. — *Œuvres Scientifiques* (relié pleine toile) .... 1 400 fr.

Surugue. — *Technique Générale du Laboratoire de Physique*
Tome I. (2[e] Edition, relié plein pellior rouge) .... 2 400 fr.
Tome II. Broché........ 1 800 fr.
Cartonné. .... 2 000 fr.
Tome III. Broché........ 2 700 fr.
Cartonné. .... 3 000 fr.
Vacher. — *Techniques Physiques de Microanalyse biochimique.* .... 400 fr.

III. — COLLOQUES INTERNATIONAUX

II. Hauts polymères .... 400 fr.
III. Spectres moléculaires........ 750 fr.
V. Échanges isotopiques et structure moléculaire. .... 700 fr.
XV. Analyse harmonique. .... 600 fr.
XVII. Polarisation de la matière .... 1 800 fr.
XIX. Cinquantenaire de la découverte du radium. .... 1 000 fr.
XIV. Adsorption et cinétique hétérogène........ 2 400 fr.
XXX. Réarrangements moléculaires et inversion de Walden .... 2 000 fr.
LIII. Étude des molécules d'eau dans les solides par les ondes électromagnétiques .... 1 800 fr.
XXXVIII. Particules fondamentales et noyaux .... 1 800 fr.
LIV. Rôle du cortège électronique dans les phénomènes radioactifs .... 1 200 fr.
LVI. L'Hydroxycarbonylation .... 1 000 fr.
LVII. Aspects généraux de la Science des macromolécules (relié plein pellior rouge). .... 900 fr.

RENSEIGNEMENTS ET VENTE AU SERVICE DES PUBLICATIONS DU C.N.R.S., 13, Quai Anatole France, Paris (7[e]). C.C.P., Paris 9061-11. Tél. INV. 45-95.

IV. — COLLOQUES NATIONAUX

10. La Chimie des Hautes Températures .... 2 000 fr.
11. La structure chimique des protéines .... 500 fr.
12. Comportement des Homéotherme vis-à-vis du Stimulus froid........ 900 fr.

V. — LE C. N. R. S. ET SES LABORATOIRES

Le Centre d'Étude de Chimie Métallurgique .... 600 fr.

CONFÉRENCE INTERNATIONALE SUR LES RADIO-ISOTOPES DANS LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

Informations générales

Une Conférence internationale sur les radio-isotopes dans la recherche scientifique aura lieu à Paris du 16 au 27 septembre 1957. Cette conférence est convoquée par l'Unesco à la suite de consultations avec le Secrétariat des Nations Unies et les Institutions spécialisées intéressées, notamment l'Organisation mondiale de la santé, l'Organisation des Nations Unies pour l'alimentation et l'agriculture et l'Organisation météorologique mondiale.

Les sujets devant être traités au cours de la conférence ainsi que les autres détails d'organisation ont été définis avec l'aide d'un groupe de consultants qui s'est réuni à l'Unesco les 14 et 15 janvier 1957. Ce groupe était constitué par les personnalités suivantes : C.D. Coryell (Etats-Unis d'Amérique), Ch. Fisher (France), F. M. Gomes (Brésil), T. Hamada (Japon), C. Jech (Tchécoslovaquie), A.S. Rao (Inde), I.D. Rojanshy (U.R.S.S.), H. Seligman (Royaume-Uni), V.S. Vavilov (U.R.S.S.), ainsi que par des représentants de l'Organisation des Nations Unies pour l'alimentation et l'agriculture (R.A. Silow), de l'Organisation mondiale de la santé (I.S. Eve), de l'Organisation météorologique mondiale (P.J. Meade) de et l'Organisation européenne pour la recherche nucléaire (A. Lundby).

Programme

Séances plénières

1. Progrès récents dans les techniques de mesure (y compris l'autoradiographie et le comptage à faible intensité).
2. Progrès significatifs dans la production des radio-isotopes (y compris les sources intenses, les isotopes difficiles à obtenir, etc...).

Section 1.

Les radio-isotopes dans les sciences physiques

1. Utilisation des radio-isotopes dans la physique de l'état solide.
2. Utilisation des radio-isotopes dans les autres recherches physiques.
3. Utilisation des radio-isotopes dans la chimie physique.
4. Utilisation des radio-isotopes dans la chimie analytique.
5. Utilisation des radio-isotopes dans la chimie organique.
6. Utilisation des radio-isotopes dans la géophysique, la géologie et l'archéologie (y compris la météorologie et l'océanographie).
7. Utilisation des radio-isotopes dans la recherche métallurgique.
8. Utilisation des radio-isotopes dans les méthodes de recherche industrielle.

Section 2.

Les radio-isotopes dans les sciences biologiques

1. Utilisation des radio-isotopes dans la biochimie (y compris la biochimie végétale et la photosynthèse).
2. Utilisation des radio-isotopes dans la physiologie animale et humaine.
3. Utilisation des radio-isotopes dans les recherches sur la nutrition animale et humaine.
4. Utilisation des radio-isotopes dans la recherche fondamentale médicale et pharmaceutique.
5. Utilisation des radio-isotopes dans la physiologie végétale.
6. Utilisation des radio-isotopes dans la recherche agronomique (y compris la nutrition des plantes et la fertilité du sol, et les recherches sur les insecticides et les fongicides).
7. Utilisation des radio-isotopes dans les recherches zoologiques et écologiques (y compris l'entomologie, la biologie des mers et des eaux douces).

La participation à la conférence sera limitée aux catégories de personnes suivantes :

a) les participants désignés par les gouvernements des Etats membres et des membres associés de l'Unesco, de même que de tous autres Etats ou territoires auxquels le Conseil exécutif de l'Unesco décidera d'envoyer des invitations;

b) les participants venant à titre individuel ou envoyés par des institutions scientifiques ou industrielles, sous réserve de l'accord des Etats dont ils sont ressortissants.

En ce qui concerne cette catégorie, les demandes de participation pourront être adressées à l'Unesco, soit directement, soit par l'intermédiaire des autorités nationales qui pourront être désignées à cet effet par les Etats visés plus haut. Il sera donné suite à ces demandes dans toute la mesure du possible, compte tenu de la valeur scientifique des postulants et de la nécessité de maintenir la participation totale à la conférence dans des limites compatibles avec les locaux disponibles.

c) les représentants des Nations Unies et des Institutions spécialisées des Nations-Unies.

d) les représentants d'organisations scientifiques internationales.

Les participants désirant présenter des communications devront soumettre à l'Unesco les titres et résumés de 250 mots *avant le* 1er *mai* 1957 et les textes complets *avant le* 1er *juillet* 1957. Les langues de travail de la conférence seront l'anglais et le français. Les comptes rendus de la conférence seront publiés.

Tous détails supplémentaires peuvent être obtenus soit auprès de l'Unesco — Conférence radio-isotopes — 19, avenue Kléber, Paris (XVIe), France, soit dans chaque pays auprès des autorités nationales compétentes.

CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
COMMISSARIAT A L'ÉNERGIE ATOMIQUE
INSTITUT NATIONAL D'HYGIÈNE

• •

Enseignement de Recherche aux Utilisateurs de Radioéléments

ANNEE 1957

L'Enseignement de Recherche aux Utilisateurs de Radioéléments comportera en 1957, deux sessions qui se tiendront au Centre d'Études Nucléaires de Saclay, aux dates suivantes :

1re *session :* 20 mai - 30 juin ;
2e *session :* 7 novembre - 17 décembre.

Dates limites pour les inscriptions :

1re *session :* 25 mars ; 2e *session :* 5 juin.

Cet enseignement s'adresse aux chercheurs, tant d'organismes d'Etat, de laboratoires universitaires que de laboratoires privés ou industriels, désireux de se familiariser avec les techniques d'emploi des radioéléments; il comporte des cours théoriques et des travaux pratiques (environ 2 conférences et 4 heures de travaux pratiques par jour). Il comprend deux sections :

a) Chimie, Chimie-physique, Applications industrielles,
b) Biologie-Médecine.

Ces deux sections ont une partie commune, théorique et pratique importante; de plus, l'emploi du temps est tel qu'il est possible aux auditeurs d'une des sections d'assister aux conférences destinées aux auditeurs de l'autre section.

Pour suivre cet enseignement avec fruit, il est nécessaire de posséder une formation suffisante en physique et en mathématiques (fonction exponentielle, logarithmes, ...).

Aux candidats médecins, non licenciés es sciences, en particulier, il est recommandé de se préparer à ce stage par l'étude d'ouvrages élémentaires de radioactivité.

Le nombre d'élèves admis à chaque session est limité; quelques places sont réservées en outre à des auditeurs libres, dispensés des travaux pratiques.

La commission qui examine les candidatures tient compte pour guider son choix, entre autres éléments d'appréciation, des raisons qui les motivent (projets de recherche, etc...). Il est indispensable que les intéressés fournissent à cet égard tous renseignements utiles.

Les demandes de renseignements ou d'admission doivent être adressées à :

M. Grinberg, Section Mesures, Centre d'Études nucléaires de Saclay,
B. P. no 2 par Gif-sur-Yvette (S.-et-O.)

Les droits d'inscription s'élèvent à 25 000 F. Seuls en sont exonérés de droit les chercheurs du C.N.R.S., de l'Institut d'Hygiène et du C.E.A. L'exonération peut en outre être éventuellement accordée à d'autres auditeurs sur demande justifiée.

Nota. — Le cours pourra éventuellement être prolongé, sur demande du candidat, par un stage de quelques jours (15 au maximum) dans un laboratoire du C.E.N. Le nombre de places réservées à cet effet est limité; les demandes de prolongation de stage devront être présentées en même temps que les demandes d'inscription.

SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

Reconnue d'Utilité Publique par décret du 9 Août 1937

BULLETIN D'ADHESION

à renvoyer au Secrétaire Général, G. EMSCHWILLER
École supérieure de Physique et de Chimie, 10, rue Vauquelin, Paris Ve

---

Je demande mon admission au titre de Membre de la Société de Chimie Physique, avec abonnement au Journal de Chimie Physique

Nom du Demandeur : ....

Prénom : ....

Titres ou Profession : ....

....

Adresse : ....

A .... , *le* 19

MM. ....

consentent à présenter ma candidature.

Signature du demandeur : ....

Signature des parrains : ....

....

CHARTRES IMPRIMERIE DURAND. — Dépôt légal N° 2392. — Le Gérant : M. BLIN.